

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 3911R018 Materiály a technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Plazmová úprava polymerních materiálů pro zlepšení
povrchových vlastností při lepení**

**Plasma modification of polymer materials to improve the
surface properties and the adhesive**

KMT – B – 192

Michal Janata

Vedoucí práce: Ing. Marta Horáková, Ph.D.
Konzultant: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Počet stran: 58
Počet tabulek: 3
Počet obrázků: 38
Počet grafů: 8

Datum 3. 1. 2012

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mé vedoucí práce paní Ing. Martě Horákové, Ph.D. a svému konzultantovi Prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za jejich cenné rady a připomínky při vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Cermanovi Ph.D., Ing. Janu Hladíkovi Ph.D. a Přemyslu Živorovi za jejich pomoc při plazmové modifikaci a Ing. Antonu Malakhovi za pomoc při přípravě vzorků.

Závěrem bych rád poděkoval svým rodičům a přítelkyni za podporu a trpělivost při psaní bakalářské práce i během studia na Technické univerzitě v Liberci.

Plazmová úprava polymerních materiálů pro zlepšení povrchových vlastností při lepení

Anotace:

Cílem této práce je zlepšení povrchových vlastností polymerů (PE, PP) pomocí plazmové úpravy povrchu. Pro povrchové zpracování polymerů byla využita mikrovlnná nízkotlaká plazma v downstream konfiguraci. Zkoumány byly tři druhy materiálu a to HDPE (vysokohustotní polyetylén), UHMW-PE (polyetylén s ultravysokou molekulovou hustotou) a PP (polypropylen).

Změny povrchových vlastností byly určovány měřením změny povrchové energie pomocí speciálních testovacích inkoustů, měřením úhlu smáčivosti kapkovou metodou a měřením síly adheze lepidla k polymeru odtrhovou zkouškou.

Anotation:

The aim of this work is to improve the surface properties of polymers (PE, PP) by plasma surface treatment. The low pressure microwave plasma in a downstream configuration was used for surface treatment of polymers. The three types of material HDPE (high density polyethylene), UHMW-PE (ultra high molecular weight polyethylene) and PP (polypropylene) were examined.

The change of surface properties were determined by the following measurements: measuring of surface energy by means of special test ink, droplets wetting angle measurement method and measuring of the strength of adhesion to the polymer adhesive by tensile test.

Klíčová slova: adheze, smáčivost, povrchová energie, polyetylén, polypropylen

Keywords: adhesion, wettability, surface energy, polyethylene, polypropylene

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1 POLYMERY	9
2.1.1 Polyetylén.....	9
2.1.1.1 LDPE (low density polyethylene)	10
2.1.1.2 HDPE (high density polyethylene)	11
2.1.2 Polypropylen	11
2.2 ADHEZE	12
2.2.1 Teorie adheze	12
2.2.1.1 Adsorpční teorie.....	12
2.2.1.2 Elektrostatická teorie	13
2.2.1.3 Difúzní teorie.....	13
2.2.1.4 Chemická teorie	13
2.3 POVRCHOVÁ ENERGIE, POVRCHOVÉ NAPĚTÍ	13
2.3.1 Hydrofilita, hydrofobita.....	15
2.3.2 Vyhodnocení povrchové energie.....	15
2.3.3 Smáčivost	15
2.3.4 Kontaktní úhel	16
2.3.4.1 Metody měření kontaktního úhlu – kapková metoda.....	17
2.4 LEPENÍ	18
2.4.1 Lepidlo	19
2.4.2 Druhy lepidel:	19
2.4.3 Lepení polymerů	20
2.5 PLAZMA	21
2.5.1 Plazmová úprava povrchu	22
3. Experiment	24
3.1 MATERIÁL.....	24
3.2 POVRCHOVÉ ÚPRAVY POLYMERU	24
3.3 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ.....	25
3.3.1 Postup měření a vyhodnocování kontaktního úhlu.....	27
3.4 MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE.....	27
3.4.1 Testovací inkousty k určení povrchového napětí	28
3.5 LEPENÍ POLYMERU	28
3.5.1 Lepidla.....	28
3.5.2 Postup lepení	30

3.6 MĚŘENÍ ADHEZE	30
3.6.1 Popis měření adheze	31
4. Vyhodnocení experimentální části a diskuze.....	32
4.1 HDPE.....	32
4.1.1 Povrchová energie HDPE.....	32
4.1.2 Úhel smáčení HDPE.....	33
4.1.3 Testy adheze lepeného HDPE	34
4.2 UHMW-PE	39
4.2.1 Povrchová energie UHMW-PE	39
4.2.2 Úhel smáčení UHMW-PE	40
4.2.3 Testy adheze lepeného UHMW-PE.....	40
4.3 POLYPROPYLEN	46
4.3.1 Povrchová energie PP	46
4.3.2 Úhel smáčení PP.....	47
4.3.3 Testy adheze lepeného PP	48
5. Závěr	56
6. Seznam použité literatury	57

1. Úvod

Tato bakalářská práce se bude zabývat plazmovým povrchovým zpracováním (tzv. modifikace) za účelem zlepšení lepitelnosti nepolárních polymerů (PE, PP). Vzhledem k jejich špatné smáčivosti a s ní související nízké povrchové energii jsou tyto dva materiály téměř nelepitelné. Jejich povrch musí být před lepením upraven tak, aby v povrchové vrstvě materiálu vznikly polární skupiny, které zvýší smáčivost povrchu. Zde bude povrch upraven pomocí plazmové modifikace.

Fyzikální pojem plazma zavedl v r. 1923 Langmuir pro plynné prostředí, které kromě molekul a atomů obsahuje také ionty, elektrony a fotony v takovém množství, že se stává elektricky vodivým. Navenek je plazma v ustáleném stavu elektricky neutrální a podléhá působení elektrického a magnetického pole. O plazmě v technickém smyslu hovoříme tehdy, když úmyslně zintenzivňujeme proces její výroby průchodem tzv. plazmového plynu přes elektrický oblouk. Jako plazmový plyn se používá např. jednoatomový argon nebo dvouatomové plyny jako vodík, dusík, kyslík a vzduch. [1]

Bakalářská práce vznikla ve spolupráci s firmou SurfaceTreat a.s., která se zabývá povrchovým plazmovým zpracováním materiálů. Typy a volba experimentů této práce tedy probíhala s ohledem na jejich zkušenosti i požadavky.

V první části práce je uveden popis materiálů, které byly testovány. Dále následují vlastnosti povrchu jako adheze, povrchová energie, smáčivost. Na ně navazuje teorie lepení a po ní je uveden přehled plazmové úpravy materiálů. V experimentální části je změřena povrchová energie pomocí testovacích inkoustů, smáčivost testovaných materiálů (měření kontaktního úhlu kapkovou metodou) a síla potřebná k odtržení lepených spojů (kov- polymer), která charakterizuje míru adheze a to vše s ohledem na dobu modifikace. Testovány byly tři druhy materiálů (HDPE, UHMW-PE, PP) a různé druhy lepidel.

2. Teoretická část

2.1 Polymery

V současnosti existuje několik tisíc různých druhů plastů. V technické praxi se používá jen několik desítek plastů. Z celkového objemu světové produkce plastů představují jen tři druhy plastů 70% výroby, a to polyolefiny, styrenové hmoty a polyvinylchlorid. [2]

Polymery můžeme dělit podle zpracovatelnosti po ohřátí na:

- termoplasty – jsou polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu, kde je lze snadno tvářet a zpracovávat. Při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, a proto lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení.
- reaktoplasty – jsou polymerní materiály, které také v první fázi zahřívání měknou a lze je tvářet, ale jen omezenou dobu. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury, k tzv. vytvrzování. Tento děj je nevratný a vytvrzené reaktoplasty nelze roztavit ani rozpustit. Při dalším zahřívání dojde k rozkladu hmoty (degradaci). [2]

Dále dělíme polymery podle polarit (chování v elektrickém poli) na:

- polární polymery – mají trvalý dipól (monomerní jednotky nejsou symetrické, dipól nemůže být vykompenzován). Jsou často nasákavé, mají dobrou adhezi k dalším látkám. Mezi polární polymery patří PA, PVC, některé pryskyřice apod.
- nepolární polymery – nemají trvalý dipól (monomerní jednotky jsou symetrické a tvoří stejné skupiny atomů, vzniklé dipóly se uvnitř polymeru vykompenzují), jsou nesmáčivé, nenavlhavé, a proto téměř nelepitelné a často mají i špatnou adhezi k dalším látkám. Jsou to výborné elektrické izolátory. Patří sem polyolefiny (PE, PP), PS, PTFE apod.

2.1.1 Polyetylén

Polyetylén, patřící do skupiny polyolefinů, je semikrystalický polymer, který se vyrábí dvěma způsoby. První způsob je nízkotlakou polymerací, pak vzniká vysokohustotní polyetylén (HDPE – high density polyethylene), který má lineární tvar

makromolekul a hustotu 950 až 970 kg/m³. Druhý vzniká vysokotlakou polymerací, to je nízkohustotní polyetylén (LDPE – low density polyethylene), který má rozvětvené makromolekuly a hustotu 915 až 925 kg/m³. [3]

Vlastnosti: polyetylén je tuhá látka, v tenkých vrstvách je ohebný, elastický, téměř průhledný nebo mléčně zakalený. Na omak má voskovitý charakter. PE má ve všech typech vysokou krystalinitu (HDPE kolem 80 %, LDPE kolem 60 %). Teplota tání je mezi 105 až 136 °C. PE je chemicky velmi odolný a účinkem řady chemikálií (např. H₂SO₄, HCl, HNO₃, i HF) za normální teploty nevykazuje žádné změny. Mez pevnosti je 15-35 MPa. [2], [4]

Výhodné vlastnosti polyetylénu jsou:

- nízká cena
- dobrá zpracovatelnost
- výborné elektroizolační vlastnosti
- dobrá chemická odolnost
- zdravotní nezávadnost

Naopak je využívání polyetylénu omezeno těmito faktory:

- nízký bod měknutí
- sklon k oxidaci
- voskovitý vzhled a nízká odolnost vůči poškrábání
- nízká pevnost v tahu
- hořlavost
- nízká nasákavost

2.1.1.1 LDPE (low density polyethylene)

Nízkohustotní polyetylén se vyrábí radikálovou polymerací při vysokých teplotách a extrémně vysokých tlacích. LDPE je stálý od -50 do 85 °C, počátek tání probíhá při 105 až 115°C a rozkládá se nad 280 °C. Zpracovatelské teploty se liší podle metody zpracování. Při vytlačování na trubky je teplota 140 až 170 °C, vytlačování folií a vstřikování je teplota 200 až 280 °C. LDPE je možné i tvarovat a ohýbat při teplotě 100 až 115 °C. Nerozebíratelné spoje se vytváří svařováním či lepením. Při lepení vzniká problém s nepolární chemickou strukturou polyolefinů. Ten se odstraní ožehnutím plamenem, korónovým výbojem nebo ponořením do kyseliny chromsírové.

LDPE se používá na obalové a zemědělské folie, tašky, odpadkové pytle, trubky, desky, láhve atd. [2], [4]

2.1.1.2 HDPE (high density polyethylene)

Vysokohustotní polyetylén může být vyroben třemi základními technologickými postupy a to roztokovým, suspenzním a v plynné fázi. Výrobky s HDPE mají ve výrobě větší podíl než LDPE. Vysokohustotní PE má nejmenší odolnost proti slunečnímu záření (tzv. fotooxidace). K fotooxidaci dochází hlavně v amorfních oblastech polymerů, s vyšším podílem krystalinity fotooxidace klesá. Například pevnost v tahu HDPE klesne v našich klimatických podmínkách na polovinu za 10 měsíců, zatím co za nepřístupu světla se mechanické vlastnosti nezmění ani za 10 let. [4]

HDPE je zpracováván hlavně vstřikováním. Pak se z něj vyrábí velkorozměrné výrobky (různé duté předměty jako koše, kbelíky, dále trubky či folie). Významnou aplikací HDPE je výroba zásobníků na odpady, palety, velké vyfukované polotovary a rozmanité druhy fólií. Fólie lze zpracovat na tloušťky 7 až 10 μm , to je poloviční tloušťka oproti fóliím z LDPE a při výrobě pytlů či tašek se tak výrazně šetří materiálem. Polotovary z HDPE můžeme stejně jako polotovary z LDPE tvarovat, ohýbat (při teplotě 125 °C až 135 °C) a svařovat. HDPE zesíťovaný pomocí peroxidů se využívá na trubky pro vyhřívání podlah. Dále se HDPE používá na konstrukční díly v chemických přístrojích a zařízeních. Používá se na skladovací a přepravní nádrže, mořící vany, odsávací zařízení, ventilátory, leptací zařízení, kryty a součásti přístrojů atd. [4]

2.1.2 Polypropylen

Polypropylen je také semikrystalický polymer ze skupiny polyolefinů. Používá se v potravinářském a textilním průmyslu a v laboratorních vybaveních. PP se prodává pod obchodním názvem Triplen, Tatren, Mosten atd. Má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako polyetylén. Křehne při nízkých teplotách, taví se kolem 160-170 °C. [5]

Vlastnosti PP:

- vyšší pevnost (mez pevnosti až 40 MPa) a tuhost ve srovnání s HDPE
- vysoká chemická odolnost proti chemikáliím
- zdravotní nezávadnost
- velmi dobré elektroizolační vlastnosti

- nižší vrubová houževnatost oproti HDPE
- velmi nízká absorpce vlhkosti

Polypropylen se používá na trubky, desky, fólie, předměty domácí spotřeby s vyšší tuhostí, zdravotnické potřeby, dále se používá na skladovací nádrže a přepravníky, mořící vany, odsávací zařízení, ventilátory, konstrukční díly pro chemická zařízení a přístroje, kryty a součásti zařízení.

2.2 Adheze

Adheze (přilnavost) je schopnost materiálu přilnout svým povrchem k jinému povrchu. Je to souhrn povrchových sil, kterými jsou k sobě spojeny částice různých látek takovým způsobem, že je přes tento spoj umožněn přenos mechanické síly či práce. Povrchové síly držící dvě tělesa pohromadě mohou být založeny na Van der Waalsových silách, chemické vazbě, elektrostatických silách, či na difúzi. [6], [7]

2.2.1 Teorie adheze

Existuje poměrně velké množství teorií adheze, nejčastěji uváděné jsou:

- Molekulová (adsorpční) teorie
- Elektrostatická teorie
- Difúzní teorie
- Chemická teorie

Často se vyskytuje pojem mechanická adheze, který je však třeba z oblasti teorie adheze vyloučit, protože jde o jakýsi mechanický spoj. Vychází z představy, že po proniknutí kapalného lepidla do trhlin lepeného povrchu, dojde po zatuhnutí adheziva k jeho zaklínění v povrchu adherendu, to je podobné spoji mezi klínem a dřevem. [8]

2.2.1.1 Adsorpční teorie

Základem adheze je vzájemné působení molekul adherentu a adheziva, proto je nevyhnutelné, aby oba druhy molekul měly polární funkční skupiny schopné vzájemného působení. Proces vzniku adhezního spoje můžeme rozdělit na dvě stádia, a to:

- transport molekul adheziva (lepidla) k povrchu adherentu (základního materiálu),
- vzájemné působení mezimolekulárních sil (van der Waalsovy) po přiblížení se

molekul adheziva na vzdálenost menší jak 0,5 nm. Tento proces trvá až do dosáhnutí adsorpční rovnováhy. [8]

2.2.1.2 Elektrostatická teorie

Tato teorie předpokládá dvojitou vrstvu vytvořenou dotykem dvou substancí ve spoji jako základ pro vznik adheze. Podle toho je spoj kondenzátorem, kterého rozdílně nabitě desky se přitahují. Pokud je rozdělíme, musí se vzniklý rozdíl potenciálů vybit nebo vyžářit jako elektronová emise. [8]

2.2.1.3 Difúzní teorie

Podle této teorie pevnost spoje vzniká vzájemnou difúzí polymerů (nebo jiných materiálů) napříč rozhraním. Základem tohoto tvrzení je skutečnost, že některé látky, např. polymery, mohou navzájem difundovat a průběh této difúze, který závisí na čase, teplotě, viskozitě, relativní molekulové hmotnosti apod. ovlivňuje pevnost spoje. Tuto teorii však není možné použít k vysvětlení spojení u materiálů, které spolu vzájemně nedifundují např. kov – sklo, ale úspěšně se lepí. [7], [8]

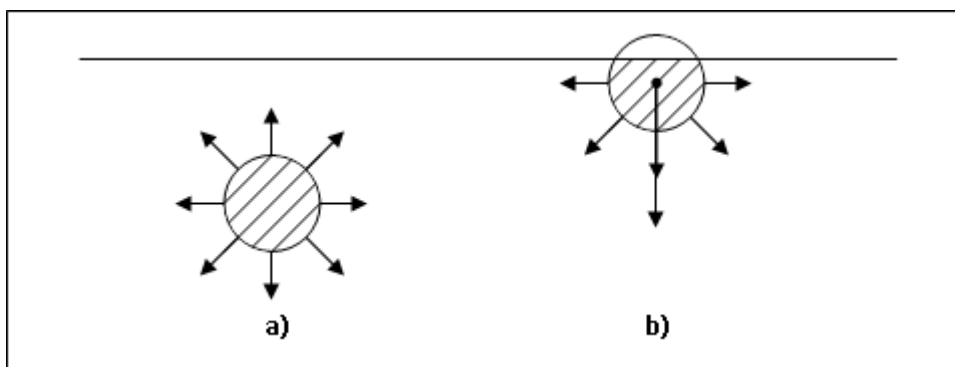
2.2.1.4 Chemická teorie

Tato teorie je založena na vzniku primárních chemických vazeb při styku spojovaných materiálů. Vlivem vytvořených chemických vazeb mezi adhezivem a adherentem (tzv. adhesivní lom), ale vznikne lom v jednom nebo druhém materiálu (tzv. kohezní lom). [7]

2.3 Povrchová energie, povrchové napětí

Pojem povrchové napětí a povrchová energie jsou důležité pojmy pro popis adhezní vazby mezi kapalinou a pevnou látkou. [9]

Na molekulu uvnitř tělesa působí okolní molekuly téměř rovnoměrně ve všech směrech. Proto můžeme výsledné působení uvažovat jako nulové. Jinak je to s působením na molekuly na volném povrchu. Zde výsledná síla působí směrem dovnitř tělesa. Proto se vytvoří asymetrické silové pole a přebytek energie (volná povrchová energie). [10]



Obrázek 1 a) molekula uvnitř tělesa, b) molekula na povrchu [10]

Povrchové napětí se označuje symbolem γ . Je definováno jako síla, která působí kolmo k jednotce délky v povrchu kapaliny. Síla je stejně velká ve všech směrech povrchu. Pro vyjádření povrchového napětí se používá jednotka $\text{mN/m} = 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} = \text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$. [10]

Polarita povrchu je příčinou vzniku povrchové energie, která je vyjádřena veličinou povrchového napětí. Čím je vyšší hodnota povrchového napětí, tím je pevný povrch nebo kapalina polárnější. Když je povrchové napětí kapaliny nižší než povrchové napětí pevného povrchu, dojde k rozlití kapaliny po povrchu (smočení). Je-li naopak povrchové napětí kapaliny vyšší než napětí povrchu, kapalina se nerozlije a kapka kapaliny se drží na povrchu jako kulička. [11]

Polární povrchy jsou například papír, dřevo a jiné deriváty celulózy, mírně povrchově oxidované kovy, přírodní textilie, ale i sklo a další. Naopak nepolární povrchy jsou mnohé plasty, vosk a syntetické textilie. [12]

Příklady polárních a nepolárních pevných látek:

<i>Polární látky</i>	<i>povrchové napětí</i>
Celulóza	$> 70 \text{ mN/m}$
Železo	cca 60 mN/m
PVC	$40 - 45 \text{ mN/m}$
<i>Nepolární látky</i>	<i>povrchové napětí</i>
PE	$24 - 29 \text{ mN/m}$
PP	$28 - 34 \text{ mN/m}$
Silikon, Teflon	$< 20 \text{ mN/m}$

Příklady povrchového napětí některých kapalin

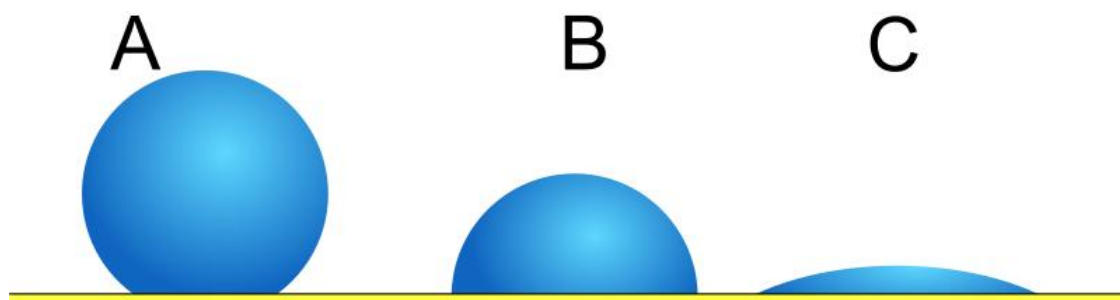
Voda	73 mN/m
Ethanol	23mN/m
Toluen	28 mN/m [11]

2.3.1 Hydrofilita, hydrofobita

Hydrofylita je vlastnost molekul nebo jejich částí, která jim umožňuje energeticky výhodně interagovat s vodou. [10]

Polární povrchy, například hydroxylové skupiny, mají dobrou afinitu k vodě a proto silné adhezní síly a nízký kontaktní úhel. Takový povrch se nazývá hydrofilní. [10]

Naopak povrch vytvořený z nepolárních skupin, to jsou polymerní povrchy nebo povrchy kryté organickou vrstvou, se nazývají hydrofobní, a kontaktní úhel bude velký. [10]



Obrázek 2 (A) Kontaktní úhel $\theta > 90^\circ$ ($\cos\theta < 0$) \rightarrow kapalina nesmáčí pevnou látku, (B) $\theta < 90^\circ \rightarrow$ kapalina smáčí pevnou látku, (C) $\theta = 0 \rightarrow$ dochází k úplnému nebo dokonalému smáčení [10]

2.3.2 Vyhodnocení povrchové energie

K vyhodnocení povrchové energie existují metody přímé a nepřímé. Přímé měření je složité. Proto se používají metody nepřímé. Nejvíc používaná je metoda měření kontaktního úhlu, která je pravděpodobně nejsnadnější. Pro následný výpočet volné povrchové energie existuje mnoho metod, které jsou založeny na Youngově vztahu (odst. 2.2.4). [13]

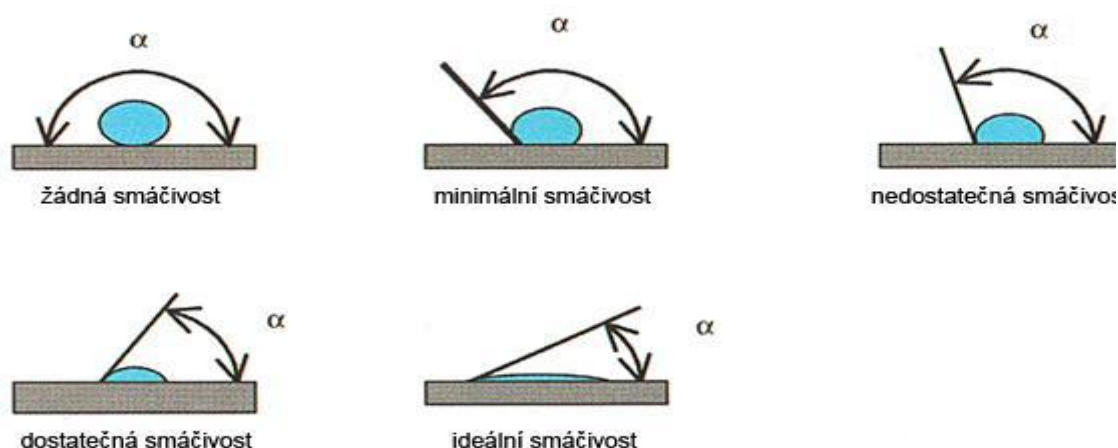
2.3.3 Smáčivost

Smáčivost je schopnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Je projevem adhezních sil, což jsou přitažlivé síly mezi částicemi povrchových vrstev dvou různých stýkajících se látek. Je závislá na druhu kapaliny a pevné látky. [13]

Styk pevné a tekuté fáze se uskuteční smočením povrchu tuhé fáze kapalinou. Smáčivost můžeme charakterizovat jako schopnost kapaliny pronikat do vnitřních struktur systému či schopnost kapaliny rozprostírat se na povrchu pevné látky vlivem kapilárních sil.

Při smáčení se uplatňují vlastnosti jednotlivých fází, které souvisí se smáčivostí pevného povrchu a zároveň i kapaliny. Smáčivost ovlivňují tyto faktory:

- povrchové napětí, povrchová energie
- mezipovrchové napětí na rozhraní kapalně a pevné fáze
- adheze
- fyzikálně – chemický charakter struktury povrchu pevné látky (tzn. chemické složení, povrchové úpravy, čistota povrchu, povrchová drsnost, velikost a geometrie povrchu, polarita, atd.) [9]

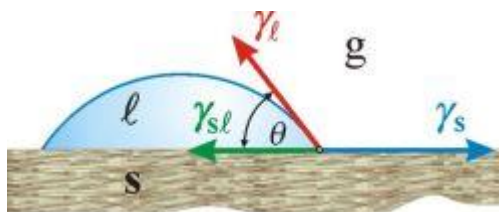


Obrázek 3 Smáčivost pevné látky kapalinou [2]

2.3.4 Kontaktní úhel

Máme-li rozhraní tří látek, tedy kapalinu na pevném povrchu v plynné atmosféře, úhel, jež svírá rozhraní kapaliny a plynu s pevnou podložkou se nazývá kontaktní úhel (úhel smáčení). Je ovlivněn hodnotami různých mezifázových napětí. Kapalina může daný povrch smáčet, kontaktní úhel je menší jak 90° a povrch je nazýván smáčivým, nebo kapalina daný povrch nesmáčí, potom je kontaktní úhel větší jak 90° . Můžeme tedy rozdělit povrchy podle daného hlediska s využitím nejběžnější kapaliny (vody) na:

- a) hydrofilní – vodou smáčivé
- b) hydrofobní – vodou nesmáčivé [13]



Obrázek 4 Kapka kapaliny na tuhém povrchu [14]

Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán Youngovou rovnicí (1):

$$\gamma_{\ell} \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{s\ell} \quad (1)$$

kde γ_{ℓ} je povrchová energie kapaliny a γ_s je povrchové energie tuhé látky, $\gamma_{s\ell}$ - je mezifázová energie tuhá látka - kapalina. Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. [14]

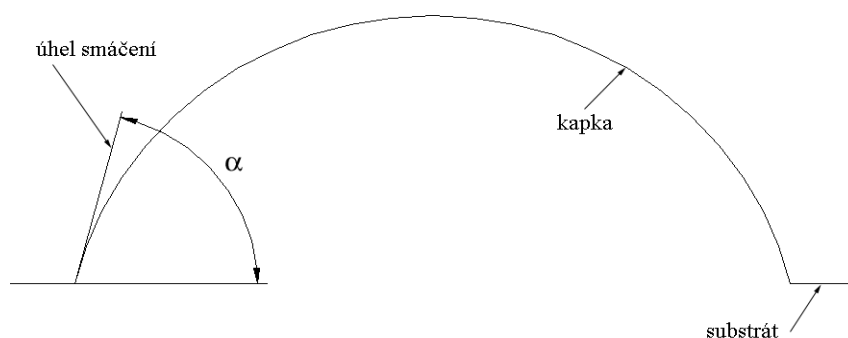
Pro úhel smáčení z Youngovy rovnice platí (2):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{s\ell}}{\gamma_{\ell}} \quad (2)$$

2.3.4.1 Metody měření kontaktního úhlu – kapková metoda

Pro měření úhlu smáčení kapaliny a pevné látky byla vyvinuta řada metod. Většina metod je založena na vytvoření obrazu kapky. Jedná se například o promítnutí kapky na stínítko nebo vytvoření digitálního obrazu. Vytvořený obraz je pak následně různými způsoby hodnocen. [7], [10]

Kapková metoda je jedna z nejčastěji používaných metod. Je založena na měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou. Zkouška se provádí nanesením kapaliny na povrch a změřením úhlu mezi kapkou a substrátem (obr. 5). Je to velice vhodná metoda pro porovnání smáčivosti dvou nebo více substrátů a má dvě velké výhody. Vyžaduje jen malé množství kapaliny a ovlivňuje pouze několik čtverečních milimetrů vzorku. [10]



Obrázek 5 Měření úhlu smáčení pomocí kapkové metody [10]

2.4 Lepení

Lepení plastů je technologický proces, při kterém se vytváří nerozebíratelné spojení dvou stejných nebo odlišných materiálů za použití adheziva (lepidla). [2]

Výhody lepení jsou, že můžeme lepit jakékoli materiály a díly různé velikosti a tloušťky. Na rozdíl od svařování zde nedochází k narušení struktury a zachovává se vnější vzhled. Navíc při dynamickém namáhání rozvádí lepený spoj napětí rovnoměrněji a spoje jsou těsné a nepropustné pro plyny a páry. Mezi další výhody patří: jednoduchý postup při lepení, velká pevnost při malé hmotnosti, možnost slepovat i ohebné předměty. Nevýhodou je příprava povrchu, doba tuhnutí nebo vytvrzení lepidla, nižší tepelná odolnost lepeného spoje oproti základnímu materiálu a nízká odolnost proti odlupování. [2]

Pro vznik kvalitního spoje je potřeba zajistit: správný návrh konstrukce spoje, správnou volbu materiálů (tzn. lepidla i lepených materiálů), správnou povrchovou úpravu lepených ploch, zachování předepsaného postupu při použití zvoleného lepidla, vytvoření dokonalých mechanických a fyzikálně – chemických podmínek pro vznik pevných vazeb. [2]

Lepitelnost závisí především na druhu polymeru a jeho polaritě. Aby bylo možné lepit nepolární plasty, je nutné před lepením jejich povrch upravit tak, aby se stal polárnějším a aby se na něm vyskytovaly reakce schopné chemické skupiny. Proto se například polyetylén a polypropylen před lepením povrchově oxidují (povrchové zvýšení polarity). Jednou z používaných metod je několikanásobné ožehnutí plynovým hořákem (povrch se nesmí natavit). Po této úpravě lze lepit polyolefiny kontaktními kaučukovými lepidly, epoxidovými dvousložkovými lepidly a polyuretanovými dvousložkovými lepidly. Dále se používá tak zvaná koronizace elektrickým jiskrovým

výbojem, nebo se už při výrobě plastu přidávají polární plniva, polární kopolymery nebo změkčovadla. [11], [15]

2.4.1 Lepidlo

Lepidlo je látka, která umožňuje pevné přilnutí předmětů a tím jejich pevné spojení. Lepidlo mohou tvořit přírodní směsi nebo syntetické materiály. Využívá se v různých dílnách, kancelářích, průmyslu. Speciální velmi kvalitní lepidlové směsi pak využívají konstruktéři a modeláři. [16]

Při výběru lepidel je třeba zvážit vhodnost jeho použití na aplikaci a to vzhledem k několika faktorům. Jsou to zejména materiály lepených ploch, požadovaná pevnost spoje a mechanické namáhání všeobecně, rychlost fixace, těsnost spoje, vzhled spoje, tepelné nebo chemické namáhání spoje, elektrické vlastnosti a obecně vlastnosti po vytvrzení. [16]

Ideální lepidlo by mělo:

- Zajišťovat dostatečnou pevnost spoje
- Mít dostatečnou lepivost v tuhém stavu
- Vlastnosti spoje by se neměly měnit v dostatečně širokém teplotním rozmezí
- Vytvářet spoj odolný vůči vnějším vlivům (vodě, povětrnostním podmínkám)
- Při tvrdnutí se minimálně smršťovat a neuvolňovat látky narušující podklad
- Být bez zápachu a zdravotně nezávadné
- Mít dobrou skladovatelnost
- Vyžadovat minimální úpravy před lepením
- Umožňovat jednoduché nanášení
- Být levné [15]

2.4.2 Druhy lepidel:

- Organická rozpouštědla (roztoková lepidla) jsou vhodná pro lepení termoplastů, jako je PS, SAN, ABS, PMMA.
- Lepidla na bázi kaučuku (přilnavá lepidla) se používají pro spojování plastů s kaučuky, kovy apod., mají však nízkou pevnost spojů.
- Tavná lepidla – roztoky polymerů, používají se pro lepení PVC, PMMA a jako univerzální lepidla. Přivedou se do plastického roztaveného stavu a lepení končí po zchlazení, musí se přesně dodržet teplotní režim.

- Tvrditelná lepidla (bezrozpouštědlová lepidla) mají vysokou adhezi a dávají ve svém výsledku pevné lepené spoje. Jsou vhodná pro lepení reaktoplastů navzájem nebo s kovy, sklem, keramikou, apod. a omezeně i pro termoplasty, např. POM, PC. [2]

2.4.3 Lepení polymerů

Z lepidel v předchozím odstavci pak vybíráme podle druhu plastu, který máme lepit. Hlavním kritériem pro výběr lepidla je požadavek, aby se lepidlo svými vlastnostmi co nejvíc přibližovalo lepeným plastům. Jde hlavně o pevnostní charakteristiky, navlhavost, velikost smrštění, rovnoměrnost hodnot se změnou teploty, dobré zpracovatelské vlastnosti a technologické vlastnosti. [2]

Lepení podle druhu plastů:

- lepení termoplastů – ty se dělí na termoplasty dobře lepitelné (střední polarita), jako PS, PMMA, PVC, ABS, PC. Na termoplasty obtížně lepitelné, jako je PA, PET. A na termoplasty, které je možné lepit jen po náročné úpravě povrchu (oxidace pro zvýšení polarity nebo přidávání polárních plniv) a pevnost lepeného spoje není vyšší, než 30 % pevnosti základního lepeného materiálu. Sem patří polyolefiny a fluoroplasty
- lepení reaktoplastů – technologie lepení je náročnější ve volbě lepidla v důsledku vysokých mechanických a tepelných vlastností a z hlediska chemické odolnosti a také vzhledem k časté anizotropii vlastností. Naopak je lepení „jednodušší“ oproti termoplastům v důsledku netavitelnosti vytvrzeného plastu [2]

Pevnost slepeného spoje závisí na čtyřech parametrech:

- na přilnavosti lepidla k lepenému povrchu (**adheze**)
- na soudržnosti hmoty lepidla neboli vnitřní pevnosti lepidla (**koheze**)
- na **smáčivosti** lepeného povrchu kapalným lepidlem
- na **pevnosti** (soudržnosti) lepeného materiálu [11]

Adheze je základní předpoklad úspěšného lepení. Když lepidlo není schopno dostatečně pevně přilnout k materiálu, spoj nedrží a dochází k rozlepení na rozhraní lepidlo – lepený materiál. V takovém případě je vnitřní soudržnost lepidla i vlastní pevnost materiálu vyšší než přilnavost. [11]

Na to, proč vznikají adhezní síly, existují dva teoretické modely vazby mezi lepidlem a lepeným povrchem:

- mechanická vazba
- chemická vazba

Mechanická vazba se uplatňuje jen u členitých nebo porézních povrchů. Protože kapalné lepidlo zatéká při lepení do pórů a prohlubní, tak po ztuhnutí vzniká jakýsi pevný zámek mezi lepidlem a lepeným materiálem. Tato mechanická vazba je velmi důležitá při lepení materiálů, jako jsou dřevo, papír, keramika nebo pěnové plasty. Naopak při lepení hladkých ploch je mechanická vazba zanedbatelná.

Chemická vazba se uplatňuje jak u porézních, tak i zcela hladkých povrchů. Tato teorie je založena na působení slabých Van der Waalsových elektrostatických přitažlivých sil mezi molekulami lepidla a lepeného materiálu a hlavně na přímém chemickém působení lepidla na lepený povrch. Proto se dobře lepí materiály, které mají reaktivní povrch, nebo povrch chemicky upravený tak, aby mohla proběhnout chemická reakce mezi lepidlem a povrchem za vzniku kovalentní vazby. Velmi dobře se lepí oxidované povrchy (kovy, oxidované plasty), povrchy přírodních polymerů (dřevo, papír, celulóza) s volnými chemickými skupinami, jakými jsou oxy-, hydroxy-, karbonyl-, karboxymethyl-, amino- skupiny (-O, -OH, -CO, -COCH₃, -NH₂) a jinými. Správně zvolené lepidlo musí obsahovat volné skupiny, schopné reakce s povrchem lepeného materiálu. Jako vysoce reaktivní skupiny se u lepidel vyskytují například epoxy-, hydroxy-, karboxy- (kyseliny), isokyanáto- skupiny a další. [11]

Smáčivost souvisí s polaritou lepeného povrchu a povrchovým napětím lepidla a povrchu. Jestliže se lepidlo nerozprostře rovnoměrně po lepeném povrchu, pak žádná adhezní vazba nevznikne. Protože lepidla obsahují spoustu reakce schopných chemických skupin, jsou molekuly lepidla jednostranně elektricky orientovány – jsou polární. Proto dobře smáčí polární povrchy, jelikož zde dochází k podobné přitažlivosti jako mezi severním a jižním pólem dvou magnetů. [11]

2.5 Plazma

Fyzikální pojem „plazma“ zavedl v roce 1923 I. Langmuir pro speciální stav plynů, někdy označovaný jako čtvrtý stav hmoty. Každá látka je v takovém skupenství, které jí umožňuje udržet její vnitřní energie. Zvyšováním vnitřní energie v látkách

(například zahříváním – přidáním tepelné energie) měníme skupenství látky z tuhé na kapalnou a z kapalné na plynou. Přidáním energie (mechanické nebo tepelné) do plynů dochází k jejich ionizaci. Ionizace je uvolnění elektronů z valenčních orbitů atomů. Uvolněné elektrony mají záporný náboj a vedou elektrický proud, ionizovaná jádra atomů – ionty se zbývajících elektrony mají kladný náboj. Ionizovaný plyn – plazma je tedy elektricky vodivá, ale chová se elektricky neutrálně. Někdy bývá plazma označována jako čtvrté skupenství látek. [17]

2.5.1 Plazmová úprava povrchu

Podstata plazmových procesů spočívá ve vytváření aktivních částic (ionty, excitované atomy, radikály atd.) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou například vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit.

Aktivní částice pracovního plynu, které vznikají ve výboji, způsobují reakci na povrchu polymeru. Dochází zde k navázání nových funkčních skupin na řetězec polymeru a výsledným efektem je pak požadovaná změna povrchové energie. Ta se projevuje zvýšením smáčivosti, či zvýšením adhezních vlastností polymerů k jiným materiálům.

Pomocí plazmových výbojů lze také zbavovat povrch různých nečistot, jako jsou tuky, mastné kyseliny, prach nebo i bakterie. Použití plazmových technologií pro modifikaci polyolefinů se v současné době standardně využívá např. pro povrchovou úpravu plastových dílů pro zvýšení jejich smáčivosti v případě finálních úprav jako např. lakování, potisk či pro zvýšení adheze. Stejně tak jako u jiných technologií i zde existují určitá omezení jako např. velikost či geometrie výrobku.

Problematika modifikace tepelně citlivých materiálů, jako jsou právě polymery, je řešena použitím studených plazmových výbojů. Důležitým faktorem při povrchové modifikaci je kontakt povrchu polymeru s plazmou.

Úprava povrchu materiálu plazmovou technologií ovlivňuje chemické vlastnosti povrchu metodou, která splňuje nejen ekonomické a kvalitativní požadavky, ale také je variantou technologie přátelské k životnímu prostředí. V porovnání s jinými metodami povrchových úprav jako jsou např. mokré chemické metody nebo tepelné ovlivňování povrchu plamenem přináší toto řešení ještě další výhody:

- vysoká přidaná hodnota
- nízké provozní náklady

- úprava povrchu bez mechanického působení
- minimální tepelné ovlivnění povrchu
- vysoká efektivita procesu
- zachování vnitřní struktury a objemových vlastností materiálu [18]



Obrázek 6 Plazma [18]

3. Experiment

Polymery na bázi polyolefinů jsou obecně špatně lepitelné, proto byla v rámci mé bakalářské práce provedena povrchová úprava, zde plazmovou modifikací, aby se na povrchu polymeru vyskytovaly reakce schopné chemické skupiny a tím aby bylo dosaženo lepší smáčitelnosti, lepších adhezních vlastností a tím i lepitelnosti testovaných polymerů.

3.1 Materiál

V rámci bakalářské práce byly testovány tři druhy polymerních materiálů:

- **HDPE** - High Density Polyethylen = PE s vysokou hustotou
- **UMHW-PE** - Ultra-High Molecular Weight Polyethylen = PE s ultravysokou molekulovou hmotností
- **PP** = Polypropylen

3.2 Povrchové úpravy polymeru

Povrchová úprava polymeru byla prováděna ve firmě SurfaceTreat a.s. s využitím plazmového vakuového systému.

Princip metody plazmové úpravy povrchu polymerních materiálů je takový, že ovlivňovaný materiál se nachází mimo oblast generování plazmy a je vystaven toku radikálů z plazmového výboje (tzv. downstream systém). Proto se mohou modifikovat i citlivé materiály (např. tepelně citlivé).

Systém (obr. 7) se skládá z generátoru plazmy, recipientu a plynového hospodářství. Generátor plazmy se skládá ze zdroje mikrovln od firmy Radan s.r.o. a hlavy, která je určena k buzení plazmy ve vakuu. Recipient je nádoba ve tvaru válce z nerezové oceli. Na obvodu má příruby pro připojení měřících zařízení např. měřiče tlaku. Plazmové hospodářství je složeno z vysokotlaké a vakuové části. Přes regulační ventily se přivádějí pracovní plyny. Dávkování nám zajišťuje hmotnostní průtokoměr od firmy MKS. Je složen ze samostatného automatického ventilu a řídicí jednotky, která plyny dává v rozmezí 0 až 200 sccm (sccm – standardní kubický centimetr za minutu). Za automatickým ventilem se již jedná o vakuový systém, který má uzavírací ventil.

Plazmová modifikace probíhala za těchto podmínek: doba modifikace v časech 1, 2, 3, 5 a 10 minut, průtok pracovního plynu byl 100 sccm, jako pracovní plyn byl použit vzduch, tlak uvnitř recipientu činil 100 Pa a teplota zde nepřesáhla 100 °C.

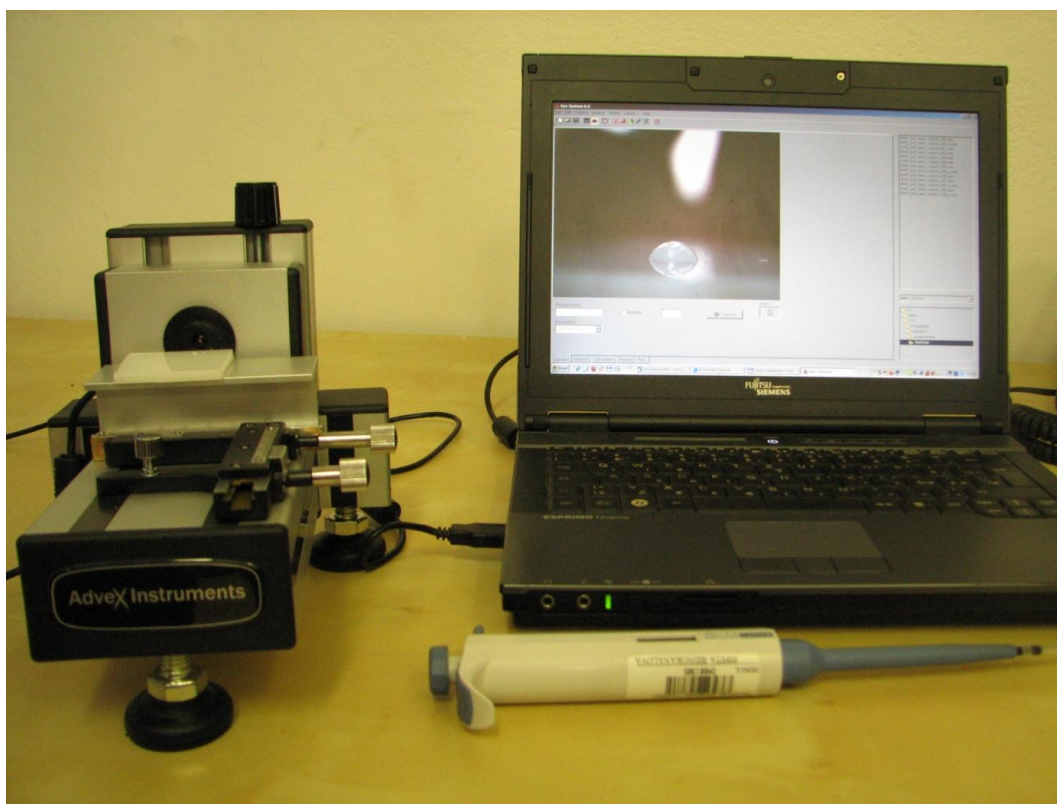


Obrázek 7 MW aparatura

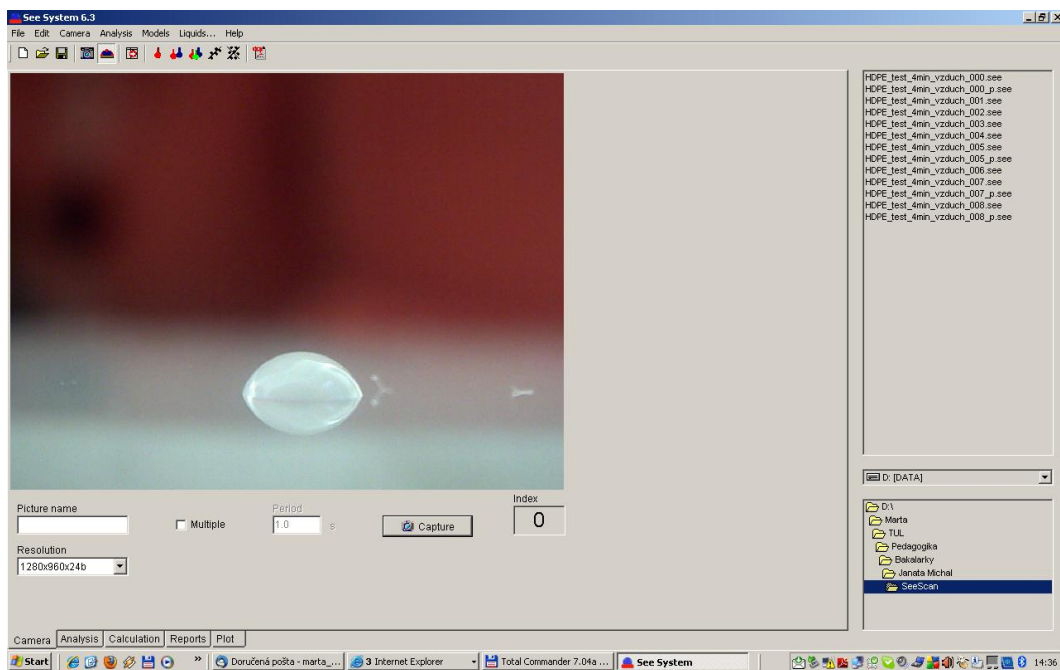
3.3 Měření kontaktního úhlu smáčení

K vyhodnocení kontaktního úhlu smáčivosti byl použit Surface Energy Evalution System (See System) (obr. 8). Jedná se o přístroj pro poměrně rychlé měření kontaktních úhlů pomocí jednoduché kamery, která je připojena k počítači a speciálnímu softwaru (obr. 9). Tento software nám umožňuje zaznamenat a vyhodnotit kontaktní úhly smáčení. Metoda vychází z předpokladu, že kapka je část kružnice. Aby byl tento předpoklad splněn co nejpřesněji, je použita kapka o velikosti 2,5 μ l. V software přístroje SeeSystem jsou na snímku kapky označeny 3 body po

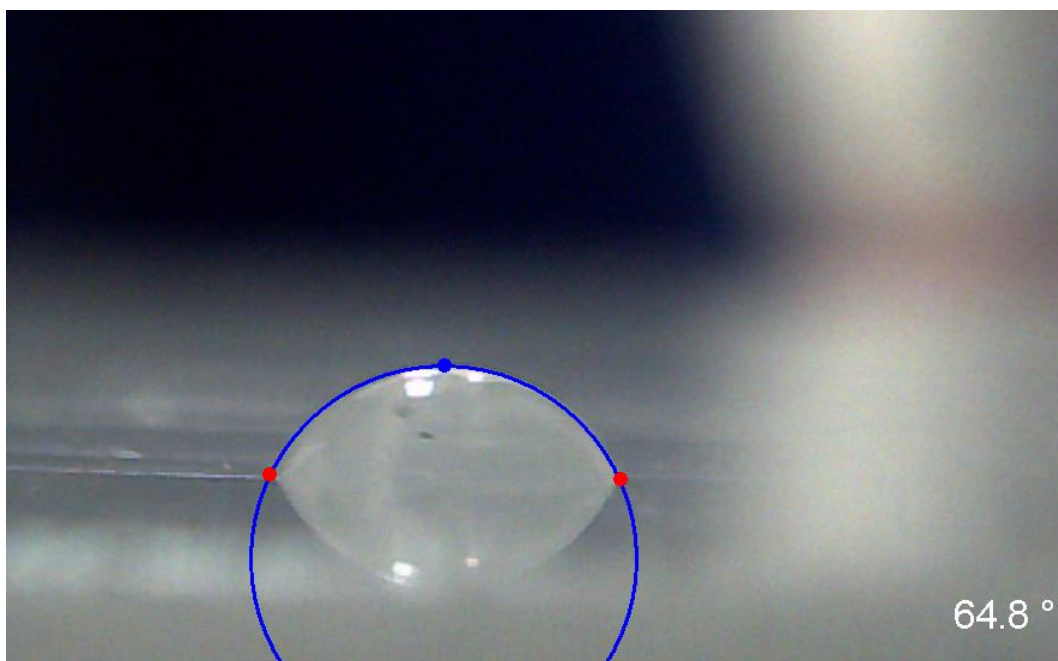
obvodu kapky, z nichž dva jsou umístěny na rozhraní substrátu a kapky a jeden na vrcholu kapky. Těmito body je opsána kružnice a kontaktní úhel je určen z poměru šířky základny a výšky kapky (obr. 10).



Obrázek 8 See System



Obrázek 9 Software vyhodnocování SeeSystemu



Obrázek 10 Kružnice a kontaktní úhel vyhodnocený pomocí SeeSystemu

3.3.1 Postup měření a vyhodnocování kontaktního úhlu

1. Materiál byl nařezán na destičky o rozměrech zhruba 50x30 mm a řezákem se srazily hrany destiček.
2. Destičky byly plazmově modifikovány metodou plazmového zpracování povrchu s využitím MW downstream systému v časech 1, 2, 3, 5 a 10 minut.
3. Po modifikaci bylo na každou destičku nanášeno pomocí mikropipety 20 kapek destilované vody o objemu 2,5 μl .
4. Každá z kapek byla pomocí kamery See Systemu vyfocena a poté byl vypočten kontaktní úhel pomocí speciálního software. Z 20 získaných úhlů u každého materiálu a modifikace byly vypočítány průměrné hodnoty a směrodatná odchylka měření, které pak byly zaneseny do grafů.

3.4 Měření povrchové energie

Měření bylo prováděno na destičkách polymeru o rozměru 8x8 cm. Výsledek byl určen pomocí speciálních testovacích inkoustů, u kterých známe hodnoty povrchové energie. Více v normě DIN 53364 a ISO 8296.

3.4.1 Testovací inkousty k určení povrchového napětí

Testovací inkousty jsou roztoky o definovaném povrchovém napětí. Povrchová energie se určuje aplikací testovacího inkoustu na povrch. Přesnost měření je $\pm 1\text{mN/m}$. [19]



Obrázek 11 Testovací fixy a inkousty [19]

3.5 Lepení polymeru

3.5.1 Lepidla

K lepení polymerů na kov byly zvoleny následující tři druhy lepidla. Volba lepidel proběhla na základě požadavků a konzultací s firmou SurfaceTreat a.s. tak, aby poskytovaly základní přehled o účinnosti povrchové úpravy polymerů s ohledem na zvýšení pevnosti lepených spojů. Bylo tedy vybráno univerzální lepidlo, lepidlo nevhodné pro lepení PE, PP a lepidlo určené pro lepení PE a PP.

a) *UHU kleben montieren dichten* – univerzální lepidlo

Toto lepidlo je na bázi tzv. MS-polymerů. MS-polymer je polyether s ukončujícími funkčními silylovými skupinami. Polyether je pak struktura, v níž se několikanásobně opakuje charakteristická „etherová“ sekvence atomů, uzavřená z obou konců hydroxylovou skupinou $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, kde n je stupeň polymerace. MS polymer je pak místo atomů vodíku ukončen tzv. silylovými skupinami, jejichž základním představitelem je radikál trimethylsilyl $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$; výsledný MS-polyether má tedy strukturní vzorec $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$. [20]

b) Superceys – lepidlo nevhodné pro lepení PE, PP

Lepidlo nevhodné k lepení PE, PP je na bázi kyanoakrylátu, přesněji ethyl-2-kyanoakrylátu. Kyanoakryláty (též kyanakryláty) je třída organických sloučenin využívaných jako rychle tvrdnoucí (tzv. sekundová či vteřinová) lepidla. Mezi takové látky patří například methyl-2-kyanoakrylát, ethyl-2-kyanoakrylát nebo n-butyl-kyanoakrylát (využívaný kupříkladu ve veterinárních lepidlech a v lékařských lepidlech na kůži). [21]

c) Ceys – lepidlo pro špatně lepitelné polymery PE, PP

Toto lepidlo je opět na bázi kyanoakrylátů (ethyl-2-kyanoakrylát). Lepidlo vhodné pro lepení PE, PP je dvousložkové, jehož součástí je tzv. imprimace, pro předúpravu povrchu těžko lepitelných polymerů.



Obrázek 12 Použitá lepidla, zleva UHU, Superceys a Ceys

3.5.2 Postup lepení

1. Znovu byl materiál nařezán na destičky o rozměrech zhruba 50x30 mm a řezákem byly sraženy hrany.
2. Modifikace byly u všech tří materiálů provedeny v časech 1, 2 a 3 minuty.
3. Lepidlo bylo nanášeno na kovové terčíky o průměru 20 mm, které byly před nanášením lepidla očištěny lihem.
4. Terčíky byly přilepeny k danému materiálu a zatíženy válečky o hmotnosti 0,2 kg.
5. Po vytvrzení lepidla byla provedena odtrhová zkouška.

3.6 Měření adheze

Adhezní síly byly měřeny pomocí trhacího přístroje COMTEST® OP 4/3 S. Jedná se o příruční přístroj pro měření tahové a tahově adhezní pevnosti materiálu. Přístroj nám umožňuje volbu mezi rychlostí nárůstu síly nebo rychlostí nárůstu deformace. Rychlost nárůstu síly je volitelná od 12 N/s do 300 N/s. Rychlost růstu deformace se volí v 6 úrovních od 5 mm/min do 50 mm/min.



Obrázek 13 Trhací přístroj COMTEST® OP 4/3 S

3.6.1 Popis měření adheze

1. Po vytvrzení lepidla byl kov od plastu oddělen pomocí mikrotřačky COMTEST® OP 4/3 S, s rychlostí nárůstu síly 200 N/s.
2. Každé měření bylo prováděno na 8 vzorcích.
3. Hodnoty byly zapsány do tabulek a průměrné hodnoty z měření a směrodatné odchylky měření byly vyneseny do grafů.
4. Po provedení odtrhové zkoušky byly pořízeny snímky odtržených lepených spojů a bylo provedeno jejich vizuální hodnocení.
5. Z kovových terčů bylo poté odstraněno vytvrzené lepidlo. Následně byly terče broušeny na sadě brusných papírů, od drsných po jemné a na závěr byly doleštěny pomocí diamantové pasty, tak aby byl povrch připraven pro další použití.



Obrázek 14 Kovový terč a váleček na zatížení



Obrázek 15 Ukázka zatížených, nalepených terčů

4. Vyhodnocení experimentální části a diskuze

4.1 HDPE

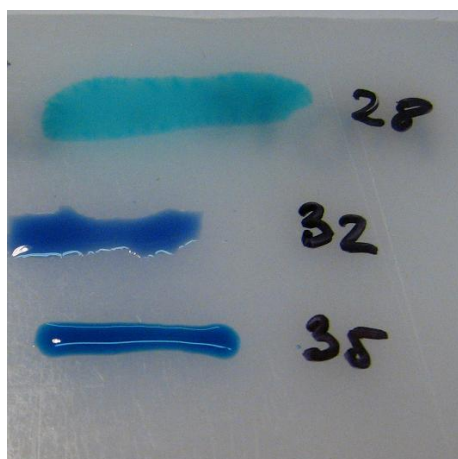
4.1.1 Povrchová energie HDPE

Pomocí speciálních inkoustů byla zjištěna povrchová energie HDPE. Tato metoda je standardně využívána ve firmě SurfaceTreat a.s. pro zjištění efektivity modifikace prostřednictvím zvýšení povrchové energie modifikovaného materiálu. Ukázka vyhodnocení povrchové energie je na obr. 16 a), 16 b).

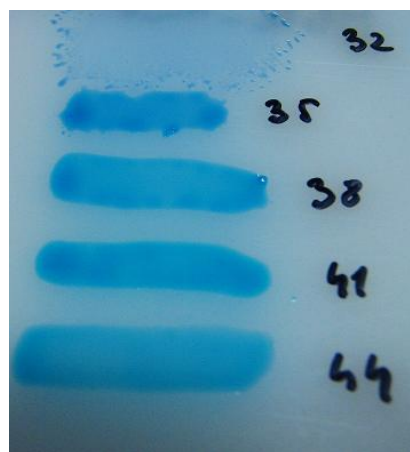
Hodnota povrchové energie HDPE nemodifikovaného a modifikovaného HDPE po dobu 1, 2 a 3 minut jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Závislost povrchové energie HDPE na době modifikace

HDPE	
Doba modifikace [min]	Povrchová energie [mN/m]
0	< 32
1	> 44
2	> 44
3	> 44



Obrázek 16 a) Materiál HDPE nemodifikovaný - ukázka zkoušky povrchové energie pomocí speciálních inkoustů



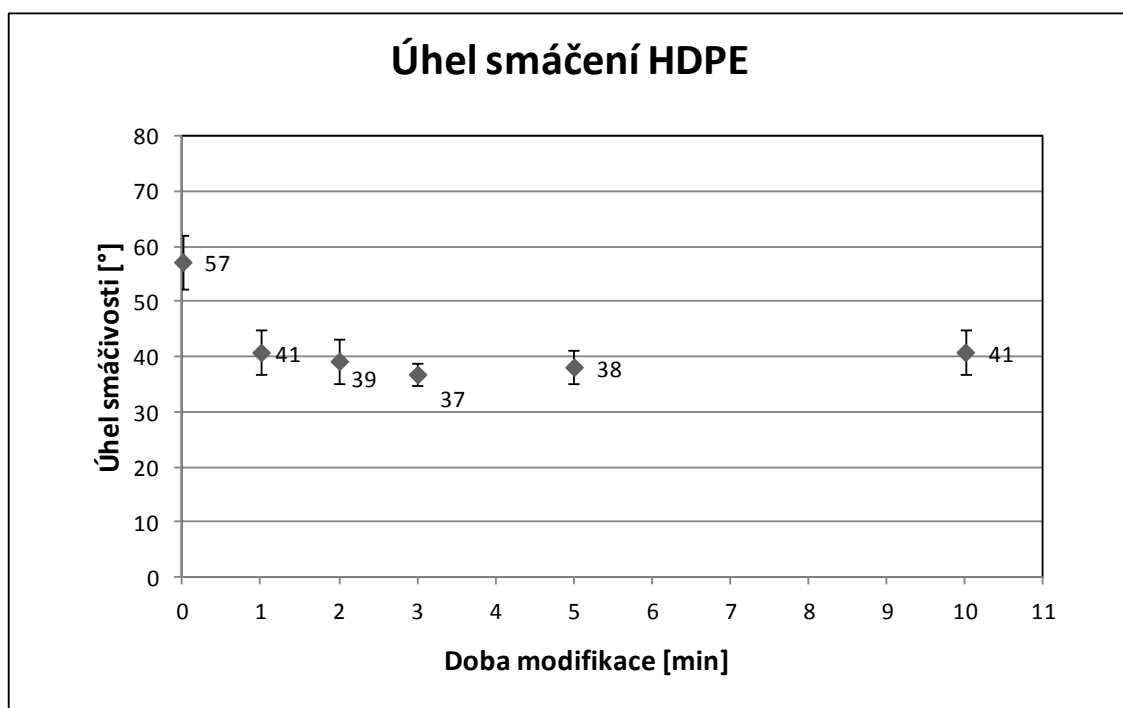
Obrázek 16 b) Materiál HDPE 1 min modifikace

Diskuze výsledků

Ze získaných výsledků je patrné, že po plazmové modifikaci došlo ke zvýšení povrchové energie a to už po 1 minutě procesu zpracování, kdy byla povrchová energie zvýšena z hodnoty pro materiál nemodifikovaný, která činila 28 mN/m na hodnotu 44 mN/m.

4.1.2 Úhel smáčení HDPE

Na povrchu testovaných materiálů byla ověřována také změna smáčivosti. Smáčivost povrchu polymerů byla testována kapkovou metodou a vyhodnocena pomocí měření kontaktního úhlu. Výsledky velikosti kontaktního úhlu v závislosti na době modifikace jsou vyneseny do grafu 1.



Graf 1 Závislost kontaktního úhlu na době modifikace

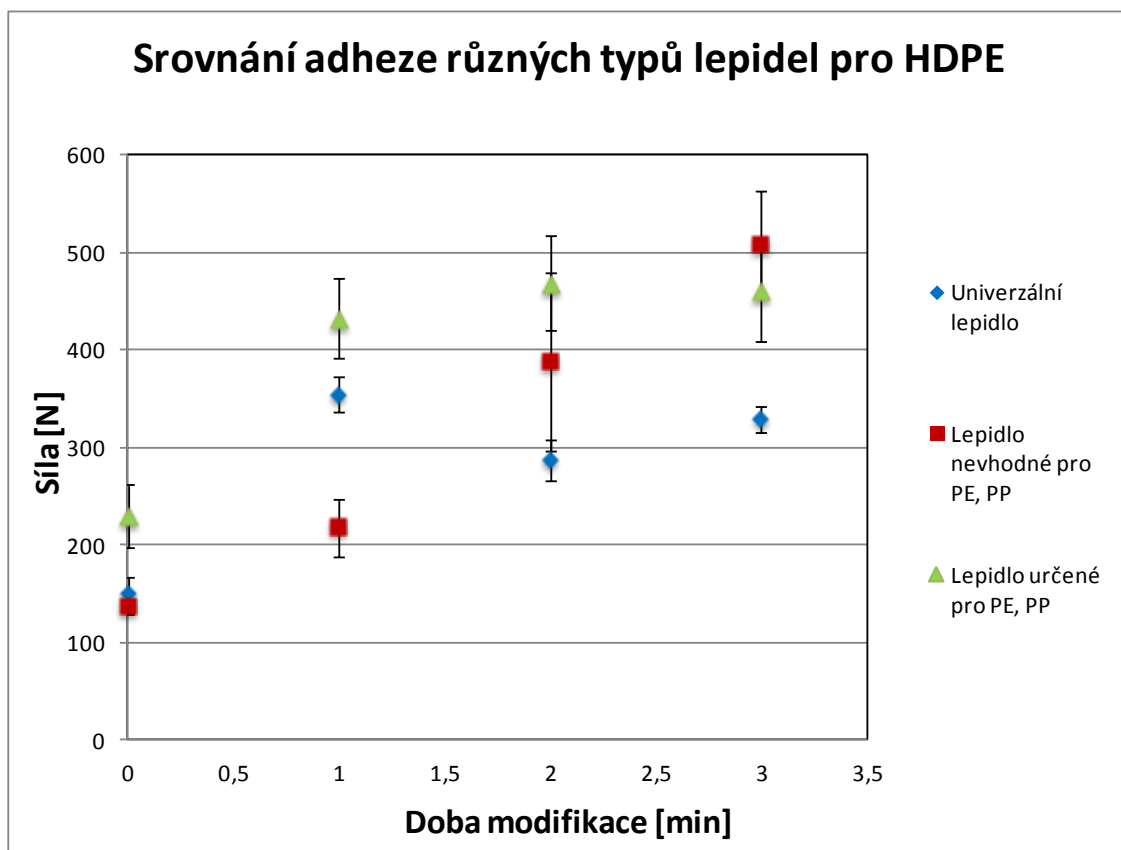
Diskuze výsledků

Z naměřených hodnot je zřejmé, že s dobou modifikace klesá hodnota kontaktního úhlu a roste tak smáčivost povrchu HDPE po plazmovém zpracování. Nejvyšší hodnota poklesu kontaktního úhlu byla zaznamenána už po jedné minutě plazmového zpracování. Tento pokles činil 16°. Poté docházelo k saturaci naměřených hodnot, což bylo ověřeno měřením kontaktního úhlu i po 5 a 10 minutách modifikace.

Smáčivost je důležitá vlastnost, která spolu s dalšími povrchovými vlastnostmi může hrát důležitou roli v oblasti adhezních záležitostí a procesu lepení materiálů. Během procesu plazmového zpracování polymeru se zvýší počet hydrofilních skupin, jako jsou např. hydroxylové skupiny, tím dochází ke zvýšení smáčivosti a povrchové energie, což je v dobrém souladu s výsledky měření povrchové energie i smáčivosti HDPE. [4]

4.1.3 Testy adheze lepeného HDPE

Během testů adheze byla sledována pevnost lepených spojů mezi HDPE a ocelovým substrátem, a to pro tři druhy lepidel: univerzální lepidlo, lepidlo nevhodné pro lepení PE, PP a lepidlo vhodné pro lepení PE, PP. Výsledky testů adheze, která byla měřena odtrhovou zkouškou, jsou znázorněny v grafu 2.



Graf 2 Závislost síly potřebné na oddělení lepeného spoje na době modifikace

Diskuze výsledků

Výsledky měření adheze ukazují, že po plazmové modifikaci HDPE dochází k nárůstu síly potřebné pro odtržení lepeného spoje a tedy i k nárůstu adheze oproti

materiálu nemodifikovanému. Nejvyšší nárůst po jedné minutě modifikace byl zaznamenán u univerzálního lepidla, kde došlo k nárůstu adheze až o 100 %. Zvýšení hodnot síly se zvyšující se dobou modifikace má téměř lineární charakter, což je patrné především u lepidla nevhodného pro lepení PE, PP. V tomto případě byl docílen nejvyšší nárůst adheze oproti nemodifikovanému HDPE a to po 3 minutách modifikace. Hodnoty adheze se v tomto případě zvýšily až o 250 %.

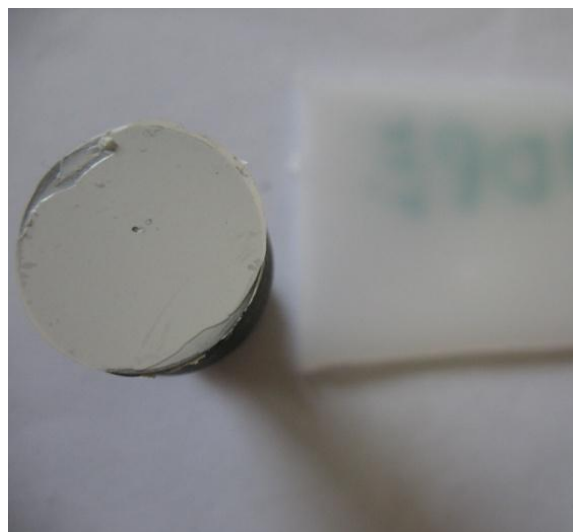
V případě univerzálního lepidla a lepidla vhodného pro lepení PE a PP je patrný mírný pokles adheze v druhé a třetí minutě modifikace. Tento pokles ale není výrazný, je v rámci statistické odchylky měření. To může být způsobeno tím, že lepení spojů bylo prováděno ručně a během tohoto procesu může docházet k mírným odchylkám (množství lepidla, vlhkost a teplota okolí apod.).

Vizuální hodnocení lepených spojů po odtrhové zkoušce

Po odtrhové zkoušce bylo provedeno vizuální hodnocení odtržených spojů, snímky odtržených spojů jsou uvedeny na obr. 17 až 22.



Obrázek 17 a) HDPE nemodifikovaný - odtržené ocelové terčíky a polymer - univerzální lepidlo



Obrázek 17 b) Detail terčíku a HDPE nemodifikovaného s univerzálním lepidlem po odtržení



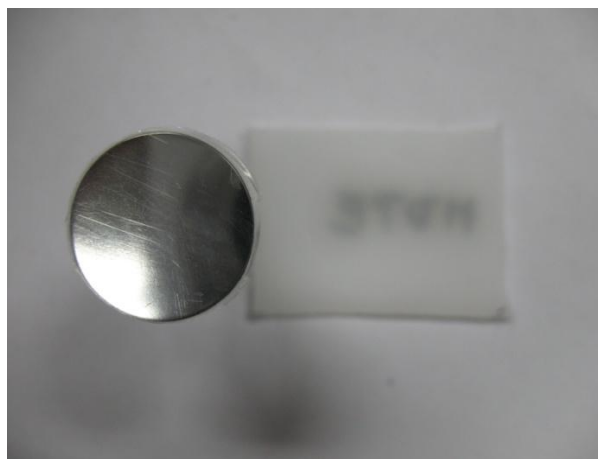
*Obrázek 18 a) HDPE po 1 min modifikace
- odtržené ocelové terčiky a polymer -
univerzální lepidlo*



*Obrázek 18 b) Detail terčiku a HDPE po 1
min modifikace s univerzálním lepidlem po
odtržení*



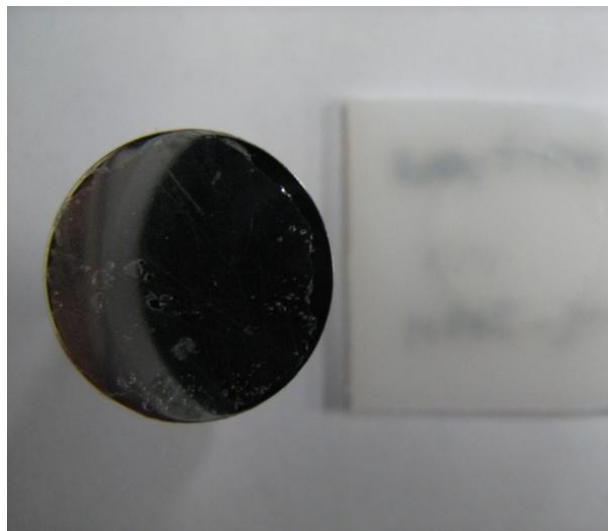
*Obrázek 19 a) HDPE nemodifikovaný -
odtržené ocelové terčiky a polymer -
lepidlo nevhodné pro PE, PP*



*Obrázek 19 b) Detail ocelového terčiku a
HDPE nemodifikovaného s lepidlem
nevhodným pro PE, PP po odtržení*



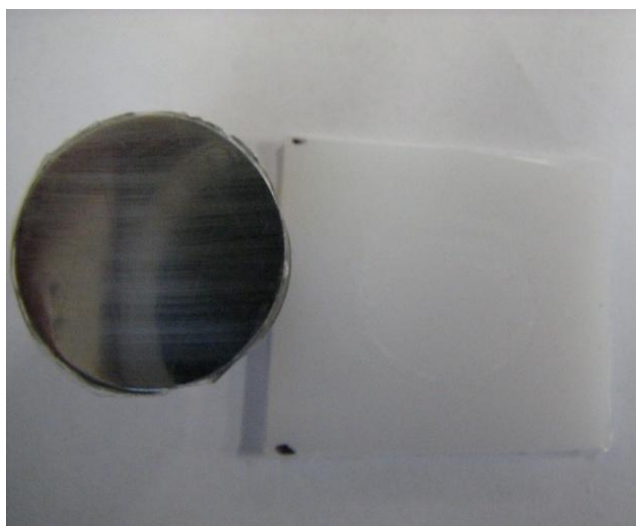
Obrázek 20 a) HDPE po 3min modifikace - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo nevhodné pro PE, PP



Obrázek 20 b) Detail ocelového terčíku a HDPE po 3 min modifikace s lepidlem nevhodným pro PE, PP po odtržení



Obrázek 21 a) HDPE nemodifikovaný – odtržené ocelové terčíky a polymer - lepidlo vhodné pro lepení PE



Obrázek 21 b) Detail ocelového terčíku a HDPE nemodifikovaného s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení



Obrázek 22 a) HDPE po 2min modifikace - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo vhodné pro PE, PP



Obrázek 22 b) Detail HDPE po 2 min modifikace s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení

Diskuze výsledků

U univerzálního lepidla je viditelný rozdíl na přilnavosti lepidla před modifikací a po modifikaci. Po odtržení nemodifikovaného HDPE nebyl patrný žádný zbytek lepidla na povrchu polymeru a prakticky celé množství lepidla zůstalo na povrchu ocelového terčíku (obr. 17 a, 17 b). Naproti tomu po odtržení modifikovaného HDPE lepidlo zůstávalo jak na kovu, tak na polymeru a to pro všechny doby modifikace, (obr. 18 a, b). Po modifikaci byla tedy adheze lepidla k povrchu HDPE vyšší než jeho koheze.

Snímky lepených spojů po odtržení pro lepidlo nevhodné pro PE a PP jsou uvedeny na obr. 19 a 20. Na povrchu HDPE nejsou patrné zbytky lepidla jak u nemodifikovaného materiálu (obr. 19 a, b), tak u materiálu modifikovaného po dobu 1 a 2 minut, i když byl po modifikaci patrný nárůst síly adheze. Po 3 minutách modifikace už na povrchu HDPE zůstaly částečné zbytky lepidla (obr. 20 a, b).

Ocelové terčíky lepené lepidlem vhodným pro PE a PP jsou po odtržení zobrazeny na obr. 21 a 22. Na povrchu HDPE nemodifikovaného nejsou po odtržení vidět žádné zbytky lepidla (obr. 21 a, b). Naproti tomu po odtržení modifikovaného HDPE zůstalo lepidlo na kovu i na polymeru a to po všech třech modifikacích (obr. 22 a, 22 b). Z toho plyne větší adheze lepidla k povrchu HDPE než jeho koheze.

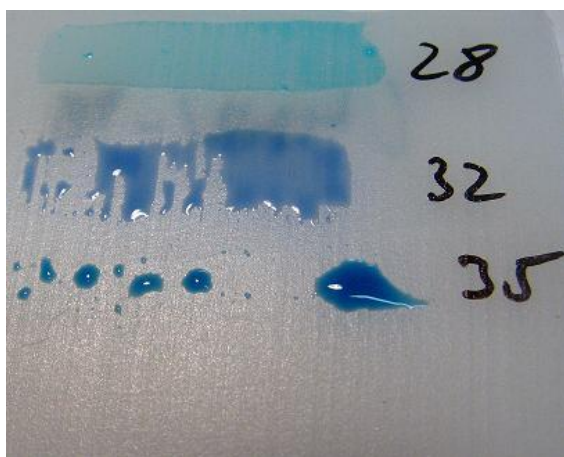
4.2 UHMW-PE

4.2.1 Povrchová energie UHMW-PE

Znovu použitím testovacích inkoustů byla zjištěna povrchová energie materiálu UHMW-PE. Získané výsledky povrchové energie UHMW-PE jsou uvedeny v tabulce 2. Ukázka vyhodnocení inkoustů je uvedena na obr. 23 a, 23 b.

Tabulka 2 Závislost povrchové energie UHMW-PE na době modifikace

UHMW-PE	
Doba modifikace [min]	Povrchová energie [mN/m]
0	< 32
1	> 44
2	> 44
3	> 44



Obrázek 23a) Materiál UHMW-PE nemodifikovaný - ukázka zkoušky povrchové energie pomocí speciálních inkoustů



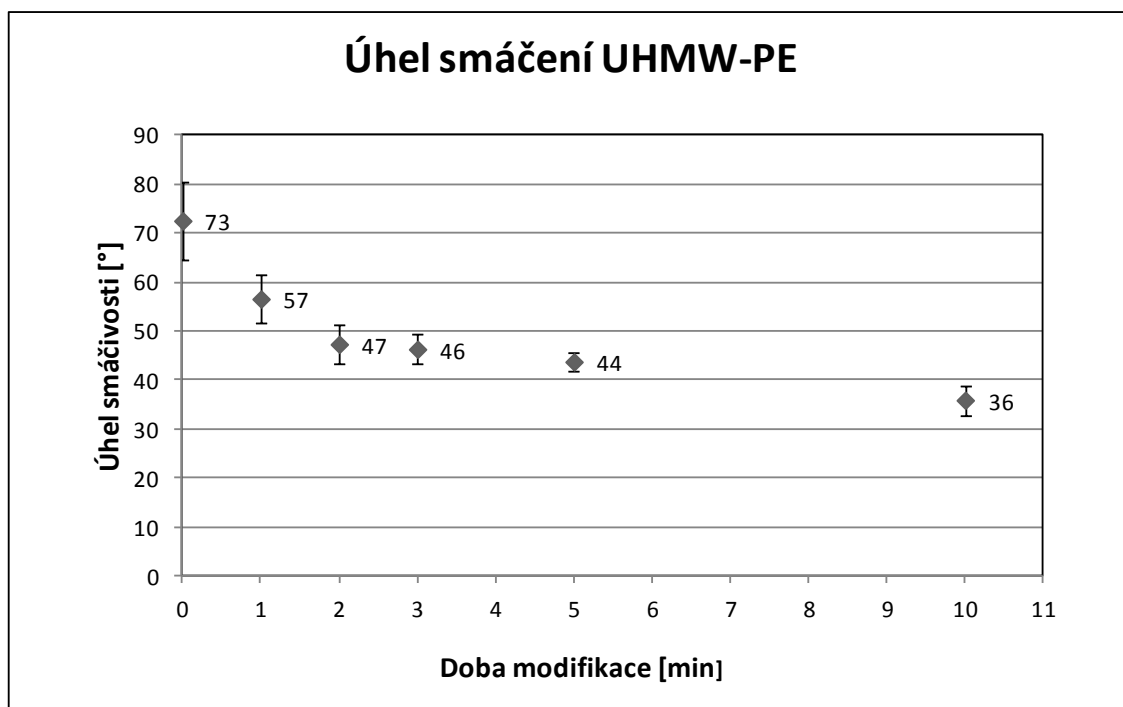
Obrázek 23b) Materiál UHMW-PE 1 min modifikace

Diskuze výsledků

Bylo zjištěno, že povrchová energie nemodifikovaného UHMW-PE činí 28 mN/m. Po vyhodnocení byl zjištěn nárůst povrchové energie u modifikovaného polyetylénu již po 1 minutě zpracování. Hodnota vzrostla z 28 mN/m na hodnotu 44 mN/m (tabulka 2).

4.2.2 Úhel smáčení UHMW-PE

Smáčivost povrchu materiálu byla i pro tento materiál testována kapkovou metodou a vyhodnocena pomocí měření kontaktního úhlu. Výsledky závislosti kontaktního úhlu na době modifikace jsou vyneseny v grafu 3.



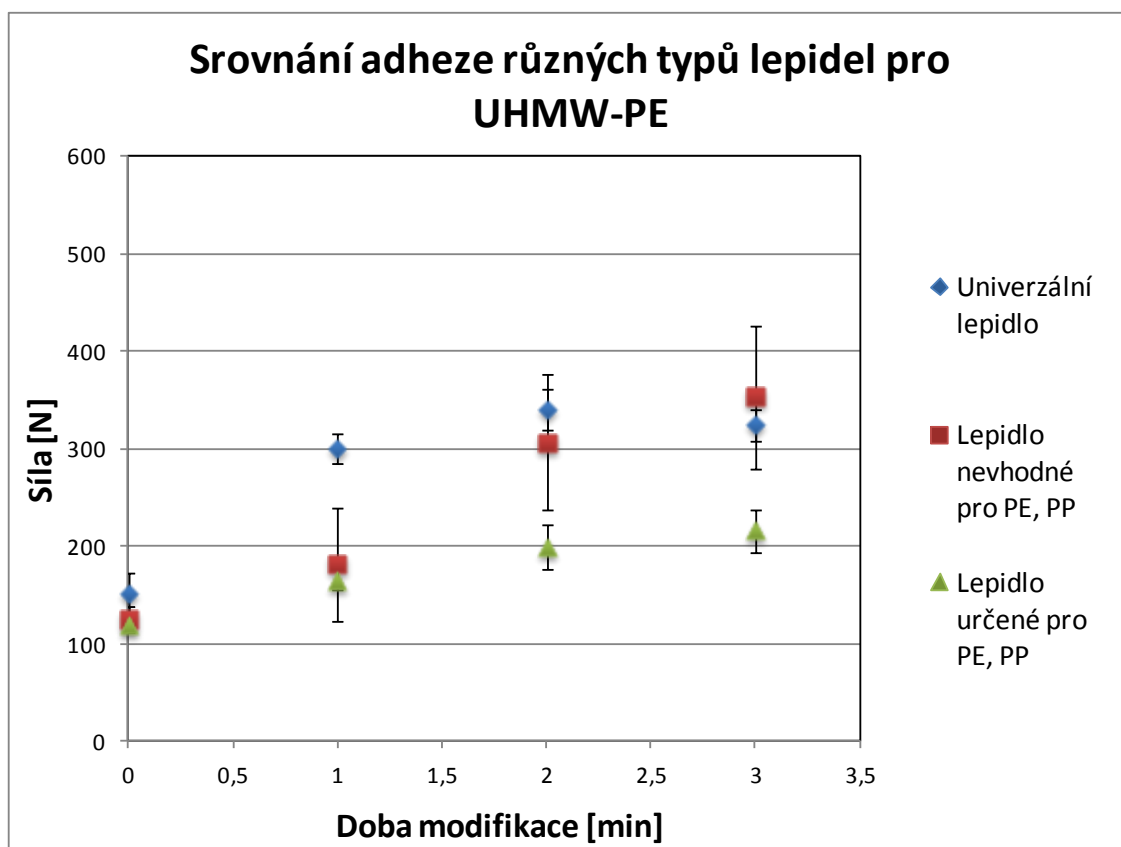
Graf 3 Závislost kontaktního úhlu na době modifikace

Diskuze výsledků

Z naměřených hodnot je patrné, že s dobou modifikace klesá hodnota kontaktního úhlu a roste tak smáčivost povrchu UHMW-PE po plazmovém zpracování. Nejvyšší pokles o 16° byl zaznamenán hned po první minutě plazmového zpracování. Po 2 minutě docházelo k saturaci naměřených hodnot podobně, jako u materiálu HDPE.

4.2.3 Testy adheze lepeného UHMW-PE

Při testech adheze byla sledována pevnost lepených spojů mezi UHMW-PE a ocelovým substrátem s použitím univerzálního lepidla, lepidla nevhodného pro lepení PE, PP a lepidla určeného pro lepení PE, PP. Výsledky testů adheze, která byla měřena odtrhovou zkouškou, jsou znázorněny v grafu 4.



Graf 4 Závislost síly potřebné na oddělení lepeného spoje na době modifikace

Diskuze výsledků

Z výsledků měření adheze vidíme, že po plazmové modifikaci UHMW-PE dochází k nárůstu síly potřebné pro odtržení lepeného spoje a tedy i k nárůstu adheze oproti nemodifikovanému materiálu. Nejvyšší nárůst vykazuje univerzální lepidlo, u kterého po 1 minutové modifikaci došlo k nárůstu adheze o 100 %. Při použití lepidla nevhodného k lepení PE a PP má zvyšování hodnot síly se zvyšující se dobou modifikace téměř lineární charakter, tak jako u materiálu HDPE. Podobně tomu je i u lepidla vhodného k lepení PE a PP, jenže zde je nárůst adheze po dvou a tří minutové modifikaci nižší oproti lepidlu univerzálnímu i lepidlu nevhodnému pro PE, PP. Nejvyšší nárůst adheze oproti nemodifikovanému UHMW-PE proběhl po 3 minutové modifikaci za použití lepidla nevhodného pro lepení PE a PP. Hodnoty adheze se zde zvýšily o více než 250 %.

Při použití univerzálního lepidla je zřejmý mírný pokles adheze, a to ve třetí minutě modifikace. Pokles není výrazný a je v rámci statistické odchylky měření. Lepení ocelových terčů k polymeru UHMW-PE bylo prováděno ručně stejným

technologickým postupem, jako u HDPE. Odchytky měření tedy budou ovlivněny podobnými faktory jako u HDPE (viz. kap. 4.1.3)

I v tomto případě jsou výsledky testů smáčivosti a adheze v souladu s předpokládaným zvýšením hydrofilních skupin na povrchu polymeru po plazmovém zpracování.

Vizuální hodnocení lepených spojů po odtrhové zkoušce

Po odtrhové zkoušce proběhlo vizuální hodnocení odtržených spojů, snímky těchto spojů jsou zobrazeny na obr. 24 až 30.



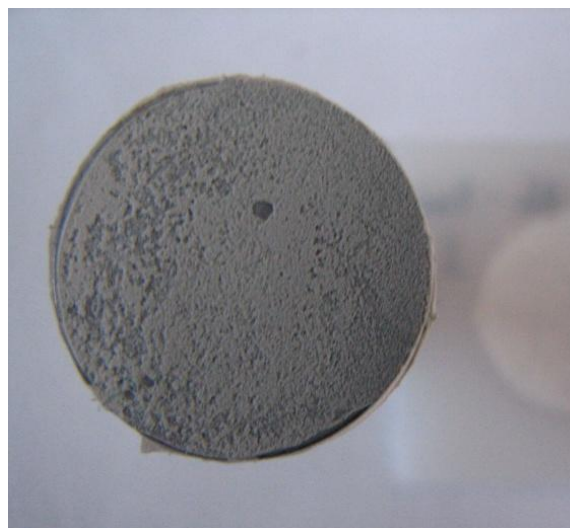
*Obrázek 24 a) UHMW-PE nemodifikovaný
- odtržené ocelové terčíky a polymer -
univerzální lepidlo*



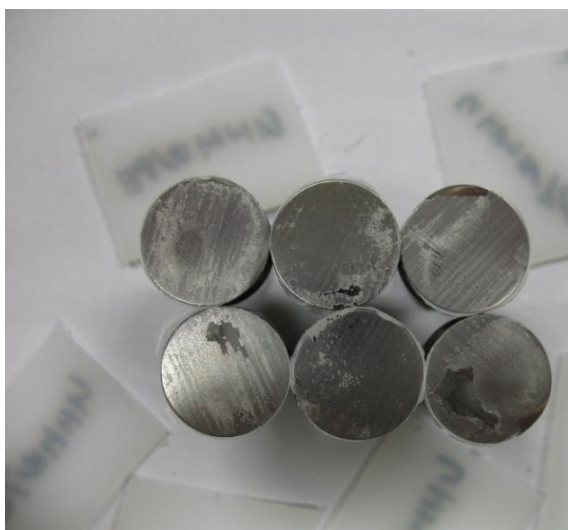
*Obrázek 24 b) Detail terčíku a UHMW-PE
nemodifikovaného s univerzálním lepidlem
po odtržení*



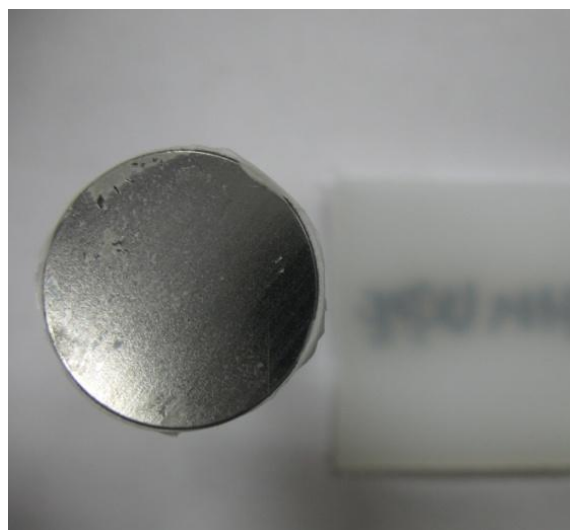
Obrázek 25 a) UHMW-PE po 1 min modifikace - odtržené ocelové terčíky a polymer -univerzální lepidlo



Obrázek 25 b) Detail terčíku a UHMW-PE po 1 min modifikace s univerzálním lepidlem po odtržení



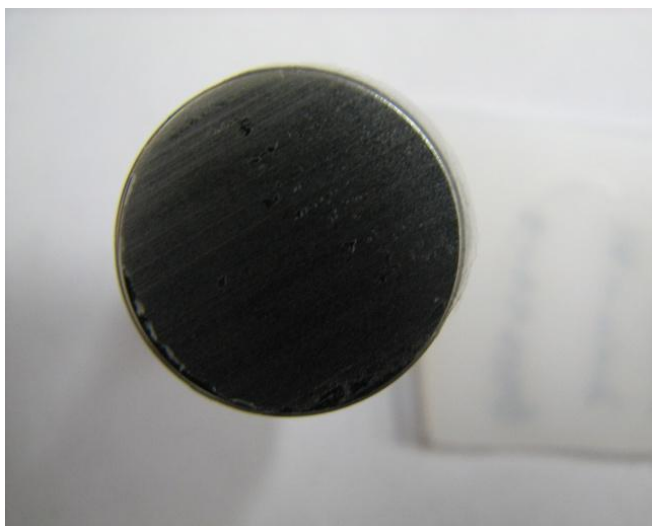
Obrázek 26 a) UHMW-PE nemodifikovaný - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo nevhodné pro lepení PE a PP



Obrázek 26 b) Detail ocelového terčíku a UHMW-PE nemodifikovaného s lepidlem nevhodným pro PE, PP po odtržení



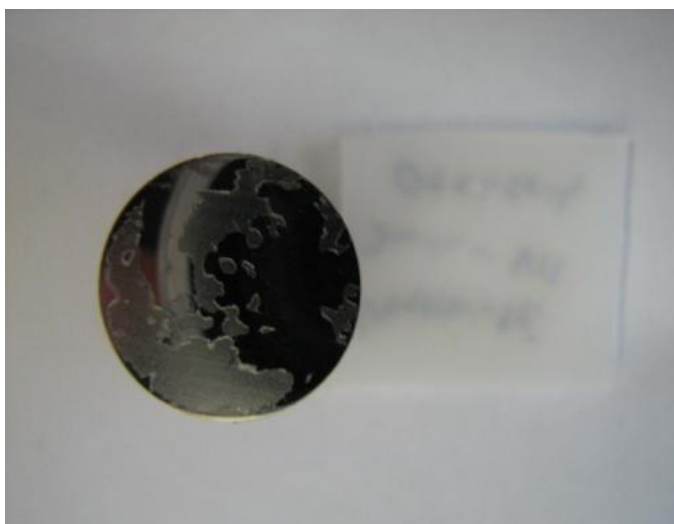
Obrázek 27 a) UHMW-PE po 2 min modifikace - odtržené ocelové terčiky a polymer – lepidlo nevhodné pro PE, PP



Obrázek 27 b) Detail ocelového terčiku a UHMW-PE po 2 min modifikace s lepidlem nevhodným pro PE, PP po odtržení



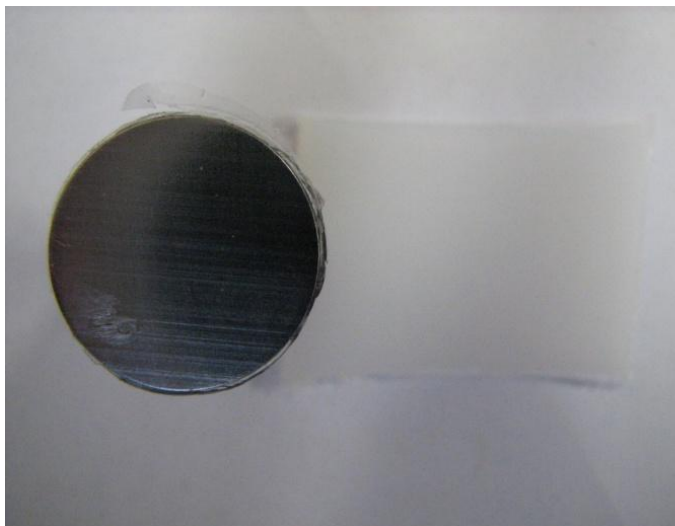
Obrázek 28 a) UHMW-PE po 3min modifikace - odtržené ocelové terčiky a polymer – lepidlo nevhodné pro PE, PP



Obrázek 28 b) Detail ocelového terčiku a UHMW-PE po 3 min modifikace s lepidlem nevhodným pro PE, PP po odtržení



Obrázek 29 a) UHMW-PE nemodifikovaný - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo vhodné pro lepení PE a PP



Obrázek 29 b) Detail ocelového terčíku a UHMW-PE nemodifikovaného s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení



Obrázek 30 a) UHMW-PE po 3min modifikace - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo vhodné pro PE, PP



Obrázek 30 b) Detail ocelového terčíku a UHMW-PE po 3 min modifikace s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení

Diskuze výsledků

U univerzálního lepidla je vidět rozdíl na přilnavosti lepidla před a po modifikaci. Po odtržení nebyl na nemodifikovaném UHMW-PE vidět žádný zbytek lepidla, protože všechno lepidlo zůstalo přilepeno k ocelovým terčům (obr. 24 a, 24 b). Naproti tomu při odtržení modifikovaného UHMW-PE zůstávalo lepidlo jak na

kovovém terčíku, tak na polymeru a to pro všechny doby modifikace (obr. 25 a, b). Po modifikaci byla tedy adheze lepidla k povrchu UHMW-PE vyšší než jeho koheze.

Snímky lepených spojů po odtržení pro lepidlo nevhodné pro PE a PP jsou uvedeny na obr. 26 až 29. Na povrchu UHMW-PE nejsou viditelné zbytky lepidla a to jak u nemodifikovaného materiálu (obr. 26 a, b), tak u modifikovaného materiálu po dobu 1 a 2 minut (obr. 27 a, b), i když byl po modifikaci patrný nárůst síly adheze. Po 3 minutové modifikaci lepidlo částečně zůstalo na povrchu UHMW-PE (obr. 28 a, b).

Ocelové terčíky lepené lepidlem vhodným pro PE a PP jsou po odtržení zobrazeny na obr. 29 a 30. Na povrchu UHMW-PE nemodifikovaného i modifikovaného pro všechny tři doby modifikace nejsou po odtržení vidět žádné zbytky lepidla.

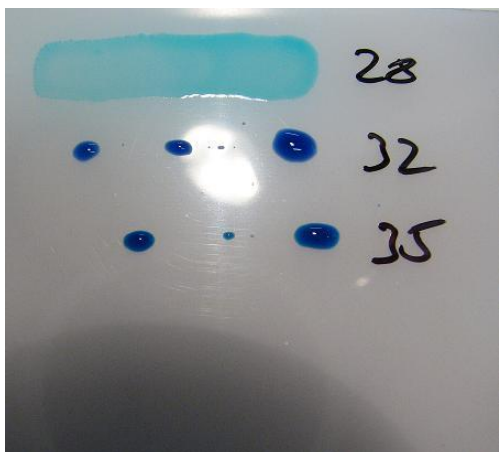
4.3 Polypropylen

4.3.1 Povrchová energie PP

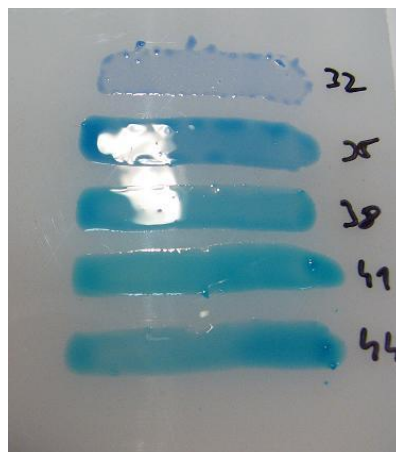
Opět za pomoci speciálních inkoustů byla zjištěna povrchová energie polypropylenu. Hodnoty povrchové energie PP nemodifikovaného a modifikovaného po dobu 1, 2 a 3 minut jsou uvedeny v tabulce 3. Ukázka vyhodnocení inkoustů je uvedena na obr. 31a, 31 b.

Tabulka 3 Závislost povrchové energie PP na době modifikace

PP	
Doba modifikace [min]	Povrchová energie [mN/m]
0	< 32
1	> 44
2	> 44
3	> 44



Obrázek 31 a) Materiál PP nemodifikovaný
- ukázka zkoušky povrchové energie pomocí
speciálních inkoustů



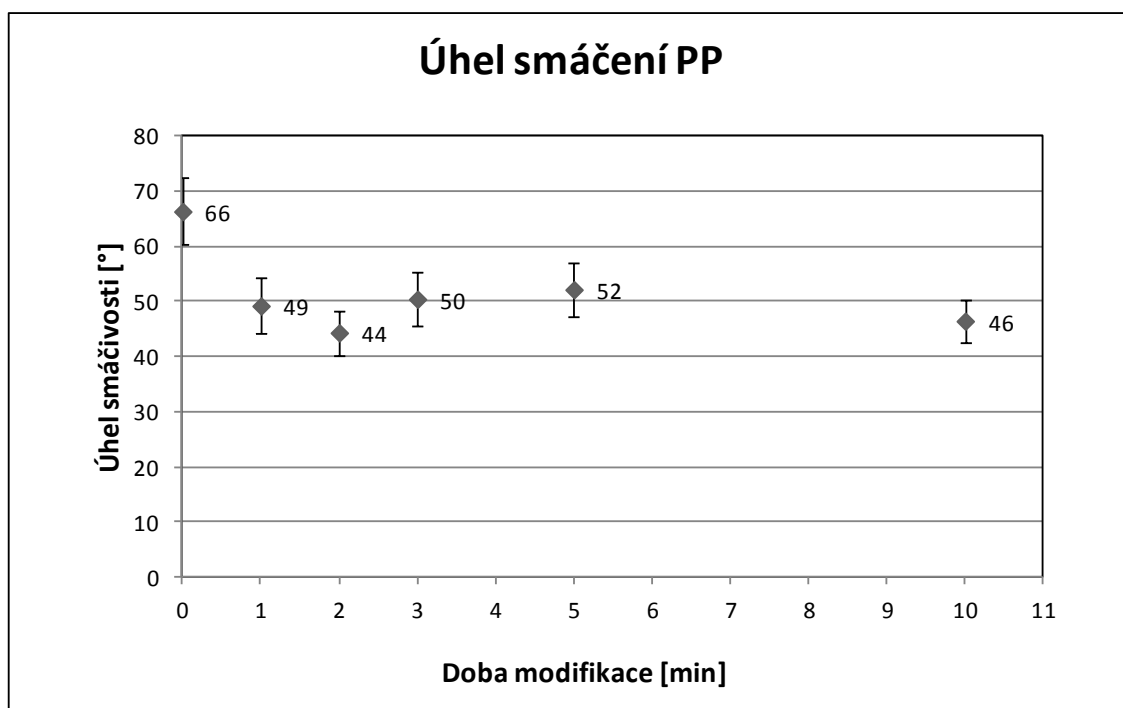
Obrázek 31 b) Materiál PP 1 min
modifikace

Diskuze výsledků

Ve výsledcích měření povrchové energie je patrný nárůst povrchové energie po plazmové modifikaci. Po 1 minutě modifikace byl nárůst z hodnoty 28 mN/m pro nemodifikovaný materiál na hodnotu 44 mN/m (tab. 3).

4.3.2 Úhel smáčení PP

U testovaného materiálu byla ověřena také změna smáčivosti. Smáčivost byla testována kapkovou metodou a vyhodnocena pomocí měření kontaktního úhlu. Výsledky závislosti velikosti kontaktního úhlu na době modifikace jsou vyneseny do grafu 5.



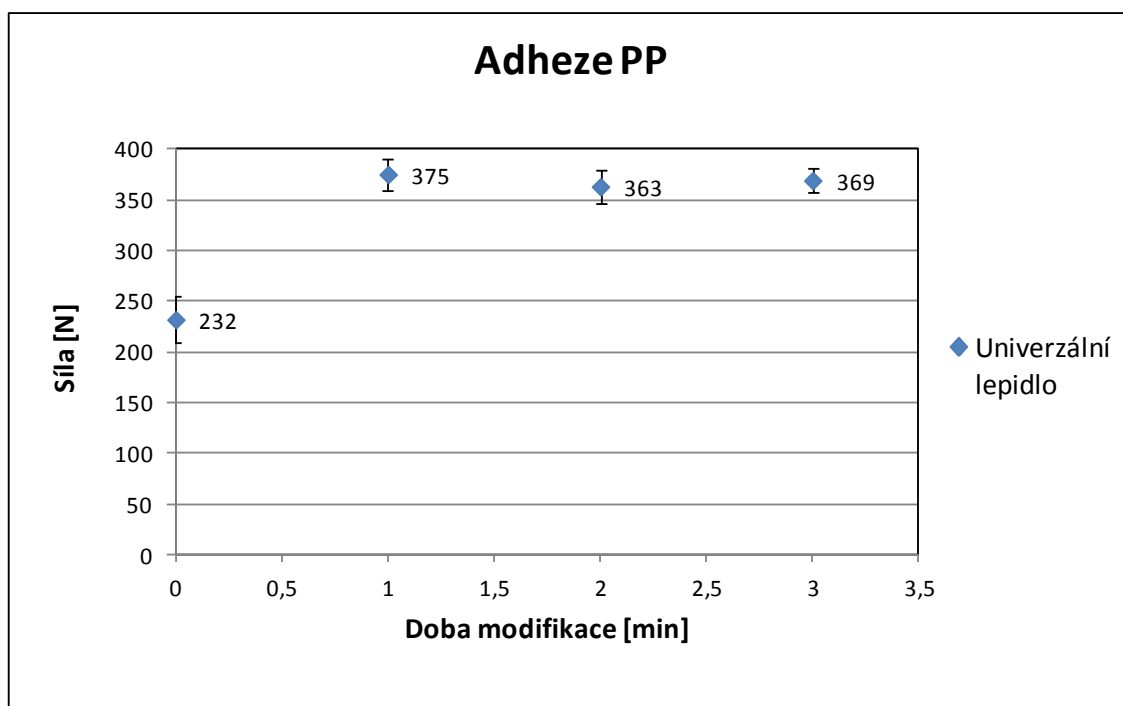
Graf 5 Závislost kontaktního úhlu na době modifikace

Diskuze výsledků

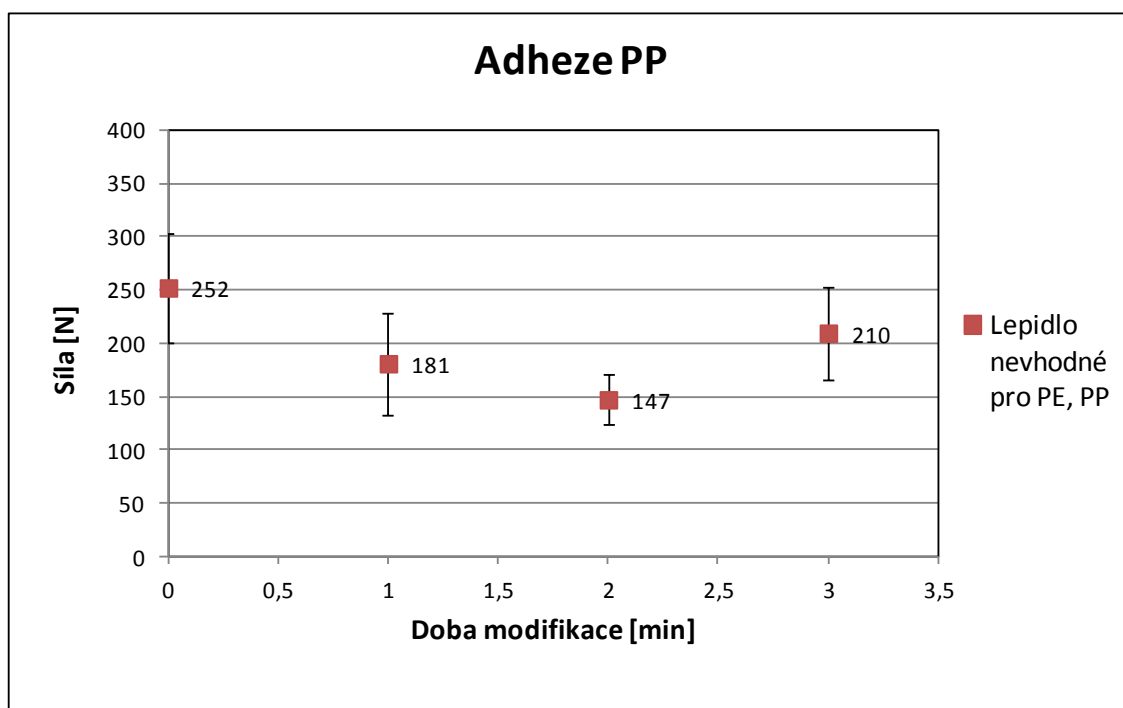
Z naměřených hodnot je zřejmé, že s dobou modifikace do 2 minut klesá hodnota kontaktního úhlu a roste tak smáčivost povrchu PP po plazmovém zpracování. Po 2 minutách přišel mírný nárůst kontaktního úhlu. Poté docházelo k saturaci naměřených hodnot, to bylo ověřeno měřením kontaktního úhlu i po 5 a 10 minutách modifikace. Výsledky měření smáčivosti i povrchové energie PP korespondují s výsledky měření obou typů PE.

4.3.3 Testy adheze lepeného PP

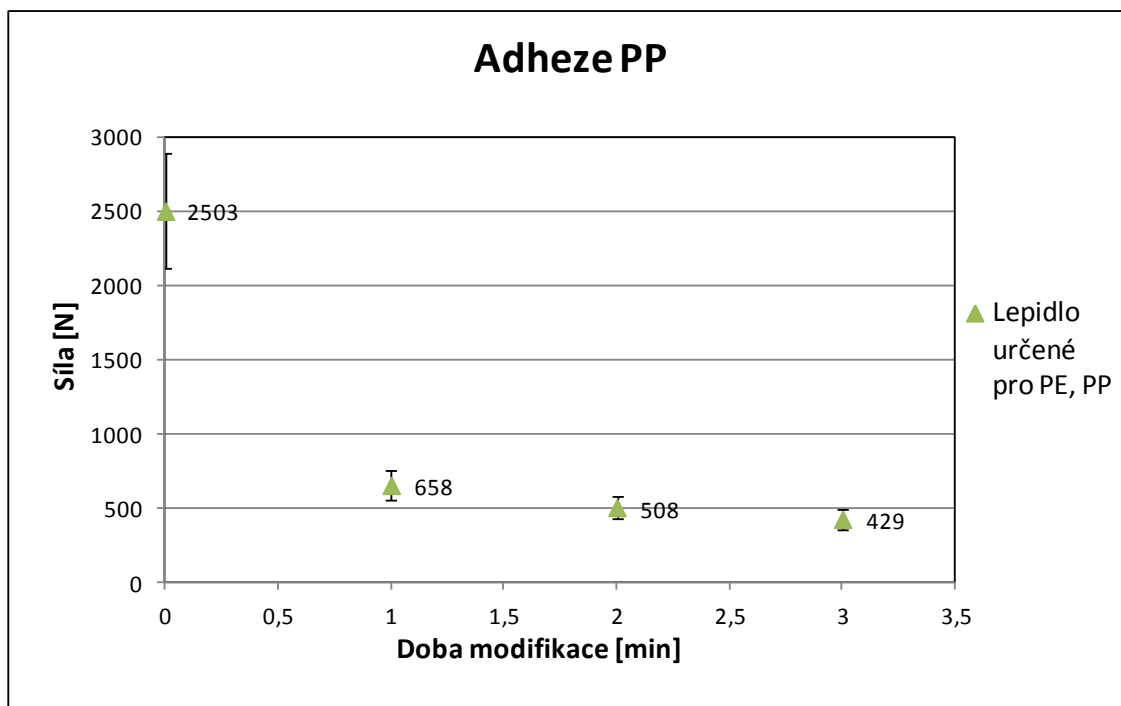
Při testech adheze byla zjišťována pevnost lepených spojů mezi PP a ocelovým substrátem s použitím univerzálního lepidla, lepidla nevhodného pro lepení PE, PP a lepidla určeného pro lepení PE, PP. Výsledky testů adheze, která byla měřena odtrhovou zkouškou, jsou znázorněny v grafech 6, 7 a 8. Kvůli vysoké hodnotě síly adheze při odtržení PP od ocelového terčíku spojeného lepidlem vhodným k lepení PE, PP byl graf pro lepší přehlednost rozdělen do tří samostatných grafů.



Graf 6 Závislost síly potřebné na oddělení lepeného spoje na době modifikace pro univerzální lepidlo



Graf 7 Závislost síly potřebné na oddělení lepeného spoje na době modifikace pro lepidlo nevhodné pro PE, PP



Graf 8 Závislost síly potřebné na oddělení lepeného spoje na době modifikace pro lepidlo vhodné pro PE, PP

Diskuze výsledků

Výsledky měření adheze u univerzálního lepidla ukazují, že po plazmové modifikaci dochází k nárůstu síly potřebné pro odtržení lepeného spoje a tedy i k nárůstu adheze oproti nemodifikovanému PP. Nejvyšší nárůst byl zaznamenán po 1 minutě modifikace, kde došlo k nárůstu o více než 60 %. Potom se s rostoucí dobou modifikace hodnoty síly téměř neměnily.

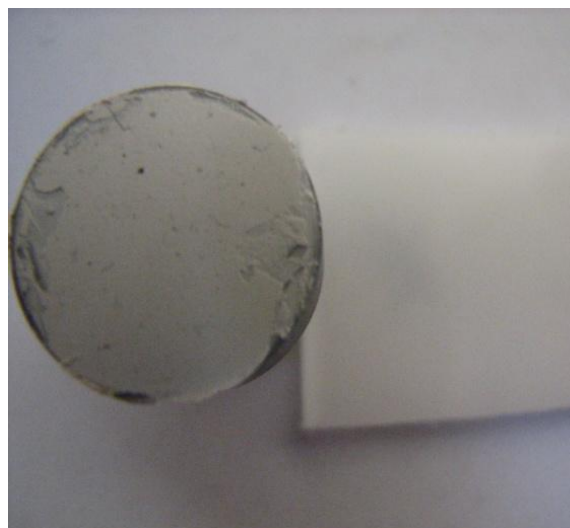
U lepidla nevhodného pro lepení PE a PP je síla nemodifikovaného PP nízká, ale po plazmovém zpracování materiálu došlo ještě k snížení této síly. Stejně tak lepidlo vhodné pro lepení PE a PP mělo klesající charakter s rostoucí dobou modifikace. Ale u tohoto lepidla byla síla potřebná k odtržení nemodifikovaného PP od ocelového terčíku extrémně vysoká. Pro vysvětlení tohoto jevu by bylo třeba provést podrobnější výzkum, např. chemická analýza povrchu, což je zajímavým námětem k dalšímu zkoumání a je nad možností této bakalářské práce.

Vizuální hodnocení lepených spojů po odtrhové zkoušce

Vizuální hodnocení po odtrhové zkoušce odtržených spojů je uvedeno na snímcích na obr. 32 až 38.



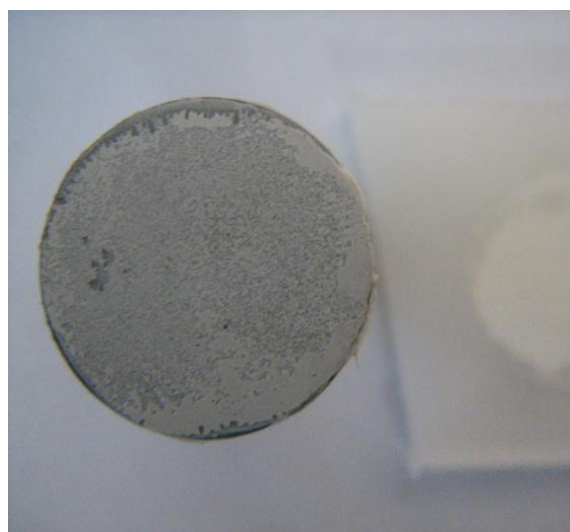
*Obrázek 32 a) PP nemodifikovaný -
odtržené ocelové terčíky a polymer -
univerzální lepidlo*



*Obrázek 32 b) Detail terčíku a PP
nemodifikovaného s univerzálním lepidlem
po odtržení*



*Obrázek 33 a) PP po 1 min modifikace-
odtržené ocelové terčíky a polymer –
univerzální lepidlo*



*Obrázek 33 b) Detail terčíku a PP po 1
min modifikace s univerzálním lepidlem po
odtržení*



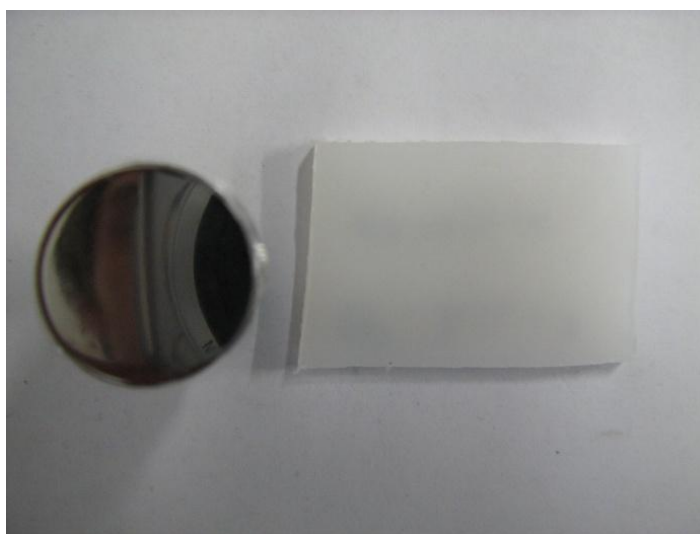
Obrázek 34 a) PP nemodifikovaný -
odtržené ocelové terčíky a polymer
– lepidlo nevhodné pro lepení PE a
PP



Obrázek 34 b) Detail ocelového terčíku a PP
nemodifikovaného s lepidlem nevhodným pro PE,
PP po odtržení



Obrázek 35 a) PP po 3min
modifikace - odtržené ocelové
terčíky a polymer – lepidlo
nevhodné pro PE, PP



Obrázek 35 b) Detail ocelového terčíku a PP
nemodifikovaného s lepidlem nevhodným pro PE, PP
po odtržení



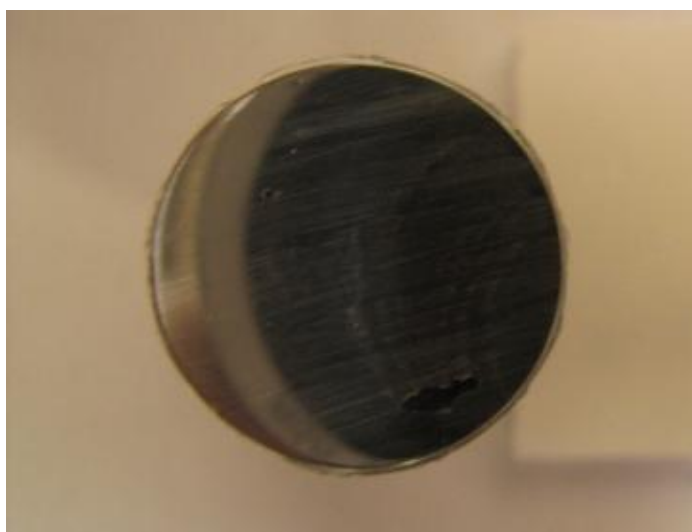
Obrázek 36 a) PP nemodifikovaný - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo vhodné pro lepení PE a PP



Obrázek 36 b) Detail ocelového terčíku a PP po 3 min modifikace s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení



Obrázek 37 a) PP po 2 min modifikace - odtržené ocelové terčíky a polymer – lepidlo vhodné pro PE, PP



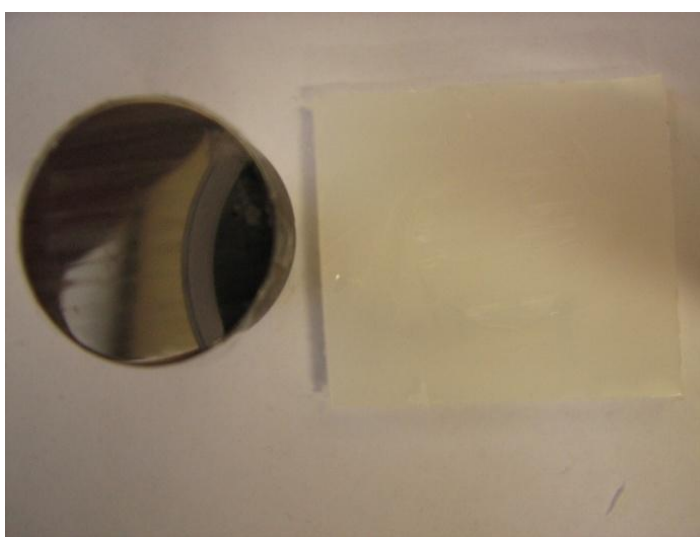
Obrázek 37 b) Detail ocelového terčíku a PP po 2 min modifikace s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení



37 c) Detail PP po 2 min modifikace s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení



Obrázek 38 a) PP po 3 min modifikace - odtržené ocelové terčičky a polymer – lepidlo vhodné pro PE, PP



Obrázek 38 b) Detail ocelového terčičku a PP po 3 min modifikace s lepidlem vhodným pro PE, PP po odtržení

Diskuze výsledků

U univerzálního lepidla je znovu viditelný rozdíl v přilnavosti lepidla před a po modifikaci. Po odtržení nemodifikovaného PP nebyl patrný žádný zbytek lepidla na povrchu polymeru a prakticky celé množství lepidla zůstalo na povrchu ocelového terčičku (obr. 32 a, b). Naproti tomu po odtržení modifikovaného PP lepidlo zůstalo jak na kovu, tak na polymeru a to pro všechny doby modifikace (obr. 33 a, b). Po modifikaci byla tedy adheze lepidla k povrchu PP vyšší než jeho koheze.

Snímky lepených spojů po odtržení pro lepidlo nevhodné pro PE a PP jsou uvedeny na obr. 34 a 35. Lepidlo po odtržení ocelových terčků od polypropylenu zůstalo pouze na kovu, a to jak u nemodifikovaného materiálu, tak u modifikovaného PP po všechny tři doby modifikace.

Ocelové terčíky lepené lepidlem vhodným pro PE a PP jsou po odtržení zobrazeny na obr. 36 až 38. Na povrchu PP nemodifikovaného zůstalo velké množství vytvrzeného lepidla určeného pro lepení PE, PP (obr. 36 a, 36 b). Síla adheze k PP je vysoká. V jednom případě došlo dokonce k vytržení polymeru z měřeného vzorku, který zůstal přilepen na kovovém terčíku. S rostoucí dobou modifikace klesala hodnota síly adheze i množství lepidla, které zůstávalo na polypropylenu.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zvýšení adhezních sil, zlepšení smáčivosti povrchu polymerů, zvýšení povrchové energie vybraných polymerů za použití plazmových úprav povrchu.

Provedená měření ukázala, že:

- U všech materiálů bylo dosaženo zvýšení povrchové energie již po 1 minutě modifikace z hodnoty 28 mN/m na hodnotu větší než 44 mN/m, což je v dobrém souladu s výsledky požadovanými firmou SurfaceTreat a.s. a jejich předchozími experimenty.
- Po plazmové modifikaci byl zjištěn pokles kontaktního úhlu (tzn. zvýšení smáčivosti) oproti nemodifikovaným vzorkům u všech testovaných materiálů. Nejvyšší pokles byl zaznamenán již po 1 minutě plazmového zpracování.
- U obou testovaných polyetylenů (HDPE, UHMW-PE) došlo po plazmové úpravě k nárůstu síly potřebné pro odtržení lepeného spoje a tedy i k nárůstu adheze oproti nemodifikovanému PE. Úspěchem bylo především zvýšení adheze k PE u lepidla, které se standardně pro lepení těchto plastů nepoužívá a u lepidla univerzálního.
- Po plazmovém zpracování polypropylenu došlo k nárůstu síly potřebné k odtržení lepeného spoje pouze při použití univerzálního lepidla. Naproti tomu při použití lepidla nevhodného k lepení PE, PP byly hodnoty adheze nízké pro nemodifikovaný i modifikovaný polypropylen. U spojů lepených lepidlem vhodným pro PE a PP byla adheze k nemodifikovanému PP vysoká, ale po plazmové modifikaci došlo k poklesu adhezní síly.
- Ze získaných výsledků plyne, že byl prokázán vliv povrchového zpracování s využitím plazmového výboje na povrchové vlastnosti (povrchová energie, smáčivost, adheze) u všech tří modifikovaných materiálů (HDPE, UHMW-PE i PP).

6. Seznam použité literatury

- [1] Papcun, Jankura, Plazmou vytvorené keramické povlaky a ich aplikácie, Technická univerzita v Košiciach, Strojnícká fakulta, Katedra technológií a materiálov, <http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2010-02.pdf>
- [2] LENFELD, Technologie II. – 2. část, (tváření plastů), vyd. Technická univerzita v Liberci, 2009
- [3] Macek, Zuna a kolektiv, Nauka o materiálu, vyd. ČVUT, 1999
- [4] Hladík J., Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování povrchu práškových hmot, disertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2007
- [5] Polypropylen [online, cit. 2011-11-2], dostupné na [www](http://www.wikipedia.org/wiki/Polypropylen):
- [6] BYSTRICKÝ Z., Vliv struktury vláknového kompozitu (FRC) a adheziva na pevnost spoje, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2010
- [7] Cerman J., Příprava antiadhezivních vrstev plazmovou modifikací povrchu materiálu, diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, 2004
- [8] Kovačič L, Lepenie kovov a plastov, ALFA/SNT, Praha 1980
- [9] Vránová K., Povrchová energie vláknových kompozitů, diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, 2004
- [10] Mužíčková K., Hydrofilita a povrchová energie tenkých vrstev, diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, 2007
- [11] Základy teorie lepení [online, cit. 2011-9-16], dostupné z [www](http://www.abclepidla.cz/pdfs/Zaklady_teorie_lepeni.pdf):
- [12] Krásný I., Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010
- [13] Svoboda J., Studie vlivu povrchové energie různých druhů kapalin a povrchů – experiment, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2007
- [14] Úhel smáčení [online, cit. 2011-9-16], dostupné na [www](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html):
- [15] Doplnkové technologie[online, cit. 2011-9-16], dostupné na [www](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/8._Dopl_kov___technologie.pdf):
- [16] Lepidlo [online, cit. 2011-11-9], dostupné na [www](http://www.wikipedia.org/wiki/Lepidlo):

- [17] M. Janata, H. Tymrák, T. Zmydlený; AIR PRODUCTS, spol. s r.o., Plazma a technické plyny [online, cit. 2011-12-27], dostupné na [www:](http://www.hadyna.cz/svetsvaru/issue/SS06-3.pdf)
<http://www.hadyna.cz/svetsvaru/issue/SS06-3.pdf>
- [18] Plazmově upravené materiály [online, cit. 2011-9-16], dostupné na [www:](http://www.surface-treat.com)
<http://www.surface-treat.com>
- [19] Arcotest fixy a inkousty [online, cit. 2011-12-12], dostupné na [www:](http://www.proinex.cz/arcotest-fixy-a-inkousty.html)
<http://www.proinex.cz/arcotest-fixy-a-inkousty.html>
- [20] Universální lepidlo [online, cit. 2011-12-21], dostupné na [www:](http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/schoenox-modifikovane-polymerove-tmely/)
<http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/schoenox-modifikovane-polymerove-tmely/>
- [21] Lepidlo nevhodné pro PE, PP [online, cit. 2011-12-21], dostupné na [www:](http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyanoakryl%C3%A1t)
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyanoakryl%C3%A1t>